

THESE de DOCTORAT de l'UNIVERSITE PARIS 6

Spécialité :

Physique des Liquides

**Structure et déformation
des films de Langmuir**

application aux copolymères diblocs neutres-chargés

Présentée par Frédéric DUBREUIL

pour obtenir le grade de DOCTEUR de l'UNIVERSITE PARIS 6

Soutenue le 13 Novembre 2001 devant un jury composé de :

Mme F. Brochard	présidente du jury
Mme P. Bassereau	rapporteur
M. C. Marques	rapporteur
M. W. Urbach	directeur de thèse
M. P. Guenoun	
Mme D. Langevin	

Remerciements

J'aimerais dans un premier temps exprimer toute ma reconnaissance à Patrick Guenoun de m'avoir proposé ce sujet de thèse au sein du groupe "matière molle" du Service de Physique de l'Etat Condensé au CEA/Saclay. Au cours de ces trois années j'ai tout particulièrement apprécié son ineffable optimisme ainsi que le fourmillement d'idées dont il a fait preuve pour me guider dans mon travail. Sa culture ainsi que sa grande rigueur scientifique resteront pour moi un modèle.

Je tiens aussi à remercier Wladimir Urbach d'avoir participé à l'encadrement de ma thèse et pour les intéressantes discussions-café lors de mes passages à l'ENS.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Patricia Bassereau et Carlos Marques pour avoir accepté la lourde tâche de rapporter ce manuscrit et l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux.

Je remercie Mme Brochard d'avoir accepté la présidence du jury et Mme Langevin d'y avoir participé.

Les différents membres du groupe ont tous, de près ou de loin, participé aux expériences décrites dans ce manuscrit. J'ai ainsi pu découvrir au cours des nuits passées à l'ESRF la face cachée de "speedy" Jean Daillant et le monde des estampes japonaises. Il a toujours su répondre présent à mes fréquentes questions sur les rayons X, me faisant ainsi bénéficier de son expertise dans le domaine.

Merci à Alan Braslau, américain ardent défenseur de la gastronomie française possédant certainement des origines bretonnes cachées, qui m'a introduit au monde Linux et des logiciels libres. Je regretterai nos discussions sur Deubeuliu et Windoz. Merci aussi à Michel Alba pour nos discussions et le partage de l'acquisition d'image pièce 112. Je désire aussi remercier Gilbert Zalczer pour s'être occupé avec moi du microscope à l'angle de Brewster. Merci à "Danielus" Luzet qui a dessiné et réalisé les différentes cuves de Langmuir que nous avons utilisées et dont l'aide s'est avérée précieuse en de nombreuses occasions. Les joyeux sifflements de Christian Blot ont aussi permis d'égayer certaines sombres journées de sa présence chaleureuse.

Ce travail n'aurait jamais vu le jour sans l'aide de Jinchuan Yang et de Jimmy Mays qui ont synthétisé les copolymères que nous avons utilisés.

J'aimerais également remercier Antonio qui a supporté avec flegme mes sautes d'humeur de ces derniers mois et ramené les indispensables sandwich-coca de la cantine. Merci à Guillaume pour sa relecture attentive de la deuxième partie de ce manuscrit et les expériences réalisées ensemble. Merci à Jacques, François, Serge et Cécile pour les nombreuses discussions et les cafés pris ensemble. Tous mes remerciements à Anne-Claire pour sa relecture impitoyable de l'ensemble du manuscrit.

Je remercie également Jacques Hamman, de m'avoir accueilli dans son service et Mme Marciano pour sa gentillesse et son efficacité à démêler des problèmes administratifs en particulier la veille de la soutenance.

Ce travail a aussi bénéficié de nombreuses discussions avec Arnaud Saint-Jalmes, Phillipe Fontaine, Mohamed Daoud, Jean-Pierre Carton et Michel Delsanti qui ont prêté une grande attention à mon travail.

J'aimerais enfin remercier Anne, Guigui, Valérie, Anne et Frank pour leur amitié.

à Anne-Claire
à mes parents

Table des matières

Table des matières	VII
Notations	XI
Introduction	1
I Thermodynamique des monocouches de copolymère à l'interface eau/air	3
1 Des films de Langmuir aux brosses de polyélectrolyte chargées	5
1.1 Les monocouches de tensioactifs	5
1.1.1 La tension superficielle	5
1.1.2 Les amphiphiles	6
1.1.3 Thermodynamique des films de Langmuir	7
1.1.4 Isothermes	8
1.1.5 Diagramme de phase	9
1.2 Des amphiphiles particuliers	10
1.2.1 Les polyélectrolytes	12
1.2.2 Condensation de Manning	13
1.2.3 Les solutions de copolymères diblocs neutres-chargés	15
1.2.4 Synthèse et caractérisation	16
1.3 Les brosses de polyélectrolytes	17
1.3.1 Le modèle de Pincus : hypothèses	17
1.3.2 Confirmation expérimentale et autres approches	21
1.3.3 Pression de surface	23
1.4 Conclusion	25
2 Étude des isothermes des monocouches de copolymère	27
2.1 Méthodes expérimentales	27
2.1.1 Dépôt des monocouches	28
2.1.2 Les cuves de Langmuir	31
2.1.3 Mesure de la pression de surface	31

2.2	Isothermes de compression du copolymère 375/1730	34
2.2.1	Isothermes de compression en DMSO/CHCl ₃	34
2.2.2	Isothermes de compression en eau/méthanol	47
2.3	Comparaison des résultats obtenus sur les différents copolymères	52
2.3.1	Isothermes de quasi-équilibre	52
2.3.2	Comparaisons avec les résultats théoriques	54
2.3.3	Comparaisons avec les résultats de la littérature	56
2.4	Conclusion	57
II	Le flambage des monocouches de copolymère	59
3	Instabilité d'une interface	61
3.1	Fluctuations thermiques d'une interface	61
3.1.1	Description d'une interface fluide	61
3.1.2	Les différents paramètres limitant les fluctuations	62
3.1.3	Spectre des fluctuations et fonction de corrélation des hauteurs	63
3.2	Flambage d'une monocouche	64
3.2.1	Modèle simple	65
3.2.2	Effets complémentaires	67
3.3	Déformation d'une interface chargée	69
3.3.1	Un peu d'électrostatique	70
3.3.2	Flambage de l'interface chargée	71
3.4	Flambage d'un film mince élastique	72
3.4.1	La monocouche élastique	73
3.4.2	Rappels d'élasticité	73
3.4.3	Flambage du film mince	76
3.5	Conclusion	79
4	Méthodes d'observation et de caractérisation des monocouches	81
4.1	Observation à l'échelle mésoscopique : méthodes optiques	81
4.1.1	La microscopie de fluorescence	81
4.1.2	La microscopie à l'angle de Brewster	82
4.1.3	La microscopie optique par contraste de phase	87
4.2	La diffusion des rayons X : sonde à l'échelle moléculaire	90
4.2.1	Les rayons X à l'interface eau/air	91
4.2.2	Diffusion par une interface	93
4.2.3	L'intensité diffusée mesurée	96
4.3	Les expériences de diffusion diffuse	97
4.3.1	Montage expérimental	97
4.3.2	Expériences réalisées	100
4.4	Conclusion	101

5	Flambage d'une monocouche de copolymère dibloc neutre-charge	103
5.1	Déformation de l'interface	103
5.1.1	Apparition de structures	103
5.1.2	Structuration de l'interface	107
5.2	Nature de la déformation	109
5.2.1	Fluorescence	109
5.2.2	La diffusion des rayons X	110
5.3	Caractéristiques du flambage	116
5.3.1	Influence du copolymère dans la sous-phase	116
5.3.2	Dépendance avec la taille du copolymère	121
5.3.3	Dépendance avec la salinité de la sous-phase	125
5.4	Origine du flambage	129
5.4.1	Flambage de l'interface chargée	129
5.4.2	Flambage d'une monocouche rigide	130
5.4.3	Modélisation générale	131
5.5	Conclusion	132
III	La microscopie à force atomique	133
6	Microscopie à force atomique en mode non-contact	135
6.1	Principe	136
6.2	Le mode non-contact	138
6.2.1	Comportement du levier	138
6.2.2	Méthodes de régulation	140
6.3	Expériences déjà réalisées sur des surfaces molles	141
6.3.1	Observation de gouttes nanométriques	141
6.3.2	Observation de surfaces de liquides organisés	144
6.3.3	Observation d'objets à l'interface eau/air	144
6.4	Montage expérimental	145
6.4.1	Instruments utilisés	145
6.4.2	Observation d'une surface liquide	148
6.4.3	Protocole expérimental	150
6.5	Conclusion	151
7	Microscopie à force atomique à l'interface eau/air	153
7.1	Sensibilité de la méthode et artefacts d'observation	153
7.1.1	Sensibilité	153
7.1.2	Artefacts de mesure	156
7.2	Monocouches d'octadécyltrichlorosilane	159
7.2.1	Premières images	159
7.2.2	Mesure de la phase des images	163

7.3	Monocouches de nanoparticules d'or	167
7.4	Monocouches de copolymères	173
7.5	Conclusion	175
 Conclusion		 177
 Annexe		 179
 Bibliographie		 187

Notations

Principales notations et abréviations utilisées dans ce manuscrit

- γ : tension de surface en mN/m
- Π : pression de surface en mN/m
- s : aire moléculaire en $\text{\AA}^2/\text{molécule}$
- σ : densité surfacique de molécules
- l_B : longueur de Bjerrum
- κ^{-1} : longueur de Debye
- $k_B T$: énergie thermique
- f : taux de charge effectif du copolymère
- a : taille d'un monomère
- N : longueur de la chaîne polyélectrolyte
- κ_c : courbure de l'interface
- \mathbf{r} : vecteur position
- $\mathbf{E} \cdot \mathbf{n}$: produit scalaire des vecteurs \mathbf{E} et \mathbf{n}
- $\mathbf{E} \times \mathbf{n}$: produit vectoriel des vecteurs \mathbf{E} et \mathbf{n}
- \mathbf{k}_{in} : vecteur d'onde incident
- \mathbf{k}_{dif} : vecteur d'onde diffusé
- \mathbf{q} : transfert de vecteur d'onde
- $PtBS$: poly(tert-butylstyrene)
- $PSSNa$: poly(styrene sulfonate) de sodium
- $DMSO$: diméthylsulfoxyde
- $CHCl_3$: chloroforme
- BAM : brewster angle microscope
- AFM : atomic force microscope
- OTS : octadecyltrichlorosilane

Introduction

Les polymères sont peut-être, plus que l'informatique, la révolution du XX^e siècle. Ils forment une famille chimique très diversifiée et omniprésente dans notre vie quotidienne. Un polymère est une longue molécule constituée de la répétition d'un motif moléculaire de base appelé monomère.

Sous le terme générique de polymère, on regroupe un très grand nombre de matériaux aux propriétés très différentes les uns des autres. Les matériaux solides à base de polymères sont les plus connus du grand public car ils regroupent : les plastiques (durs et cassants), les caoutchoucs (propriétés élastiques), les adhésifs, les fibres textiles synthétiques (comme le nylon), les films d'emballage ou les matériaux composites. D'autres applications font appel aux solutions de polymères que l'on sépare en deux grandes classes : les solutions de polymères neutres et les solutions de polymères porteurs de charges électriques ou polyélectrolytes. Ces derniers suscitent un vif intérêt au sein de la communauté scientifique car ils regroupent la majeure partie des polymères solubles dans l'eau.

Cette spécificité, associée aux propriétés que leur confèrent les interactions entre groupements chargés, leur ouvre les portes d'un grand nombre d'applications dans l'industrie du pétrole, l'agroalimentaire, les cosmétiques ou la biologie (l'ADN est un exemple de polyélectrolyte naturel). Ils sont généralement utilisés au voisinage d'interfaces comme par exemple dans la stabilisation de suspensions colloïdales et pourraient jouer un rôle dans la protection des surfaces contre l'adsorption des bactéries. Toutefois il est assez difficile de contrôler le greffage ou l'adsorption de polyélectrolytes sur des interfaces liquide/solide ou liquide/air pour en étudier les propriétés [1, 2].

Une façon de remédier à ce problème consiste en l'utilisation de copolymères diblocs comportant une partie neutre et une partie chargée. La partie neutre hydrophobe de ce copolymère permet alors son ancrage à l'interface. Lorsque ces molécules sont très dissymétriques, elles sont solubles dans l'eau où elles s'auto-associent par les parties neutres. Les solutions de ces molécules ont fait l'objet d'un travail de thèse au sein du laboratoire [3].

Dans cette thèse, nous allons étudier les propriétés thermodynamiques et mécaniques de monocouches de copolymères diblocs neutres-chargés à l'interface eau/air. Les copolymères que nous avons utilisés sont des copolymères dissymétriques composés de poly(tert-butylstyrène) pour la partie neutre et de poly(styrène sulfonate) pour la partie chargée.

Dans la première partie de ce manuscrit, nous présentons les propriétés thermodynamiques de molécules dispersées à l'interface eau/air et nous décrivons les particularités des copolymères diblocs utilisés, en particulier l'importance des interactions électrostatiques sur leurs propriétés.

Nous exposons ensuite les modèles théoriques décrivant le comportement de couches denses de polyélectrolytes ancrés à une interface ainsi que les principaux résultats expérimentaux de la littérature. Le second chapitre est consacré à l'étude expérimentale des propriétés thermodynamiques des monocouches de copolymères à l'interface eau/air par des mesures de pression de surface. Nous comparons les différents résultats expérimentaux aux descriptions théoriques récentes. Notamment nous avons recherché les indices d'un effondrement de la couche de polyélectrolyte prédit par Csajka et collaborateurs [4]. Nous avons également mis en évidence l'importance du solvant utilisé pour déposer les monocouches et l'existence de phénomènes de dynamique lente.

La seconde partie du manuscrit est consacrée à la mise en évidence d'une instabilité de type flambage au sein des monocouches de copolymère lors de la réalisation des isothermes de compression. Le flambage est une instabilité que l'on retrouve dans un très grand nombre de systèmes mécaniques différents. Il est particulièrement étudié pour la réalisation des structures déformables capables d'absorber au mieux les chocs. Les films minces déposés sur des substrats solides [5] ou déformables [6] montrent couramment ce type de déformation du fait de différences dans la répartition des contraintes dans le film et le substrat. Au contraire, le flambage des monocouches est peu courant et reste très difficile à prédire [7]. Une meilleure compréhension du flambage dans cette géométrie permettrait de modéliser le comportement de membranes sous contraintes dans lesquelles on retrouve également cette instabilité [8].

Dans le troisième chapitre, nous étudions tout d'abord les différents mécanismes possibles de déstabilisation d'une interface, puis nous présentons différents mécanismes de flambage d'une monocouche. Dans le quatrième chapitre, nous décrivons les différentes expériences mises en oeuvre pour l'observation des monocouches : les différentes techniques de microscopie ainsi que la diffusion diffuse des rayons X. Nous décrivons dans le cinquième chapitre l'apparition des déformations de la monocouche, nous montrons qu'il s'agit du flambage de la monocouche et quelles sont ses caractéristiques fondamentales. Différents mécanismes sont présentés pour prendre en compte les caractéristiques du flambage.

Dans la dernière partie de cette thèse, nous décrivons le développement d'une technique de microscopie à sonde locale pour l'observation directe et quantitative des déformations de monocouches à l'interface eau/air. Le sixième chapitre présente ainsi le principe de la microscopie à force atomique en mode non-contact et ses applications dans l'imagerie de surfaces fragiles. Nous présentons ensuite les développements que nous avons réalisés pour adapter cette technique à l'étude des films de Langmuir. Le septième et dernier chapitre est consacré à la caractérisation de cette méthode et décrit les résultats prometteurs que nous avons obtenus lors de l'étude de diverses monocouches.

Première partie

Thermodynamique des monocouches de copolymère à l'interface eau/air

Chapitre 1

Des films de Langmuir aux brosses de polyélectrolyte chargées

Les copolymères diblocs polyélectrolytes sont aujourd'hui de plus en plus utilisés pour la stabilisation des colloïdes et l'encapsulation de nanoparticules. Ils ressemblent beaucoup aux tensioactifs et les techniques utilisées pour leur étude aux interfaces sont similaires.

Nous allons, dans un premier temps, étudier les principales caractéristiques des monocouches de tensioactifs puis nous montrerons quelles sont les spécificités des chaînes polyélectrolytes et plus précisément des copolymères diblocs polyélectrolytes. Nous terminerons ce chapitre par l'examen des modèles comportementaux de couches denses de copolymères diblocs attachés à une interface.

1.1 Les monocouches de tensioactifs

Lorsqu'ils sont présents à une interface, les tensioactifs sont confinés dans une géométrie bidimensionnelle. Cette interface peut-être plus ou moins déformée, comme c'est le cas pour les mousses et les émulsions, ce qui rend son étude peu aisée. Un moyen d'approche est alors l'étude d'interfaces modèles planes comme les films de Langmuir. Il est possible dans ce cas de réaliser une étude complète du comportement du tensioactif à l'interface en contrôlant un grand nombre de paramètres expérimentaux (quantité de tensioactif présent à l'interface, pH de la sous-phase, salinité, etc ...).

1.1.1 La tension superficielle

Réalisons un film de liquide tendu sur un cadre en forme de U comme présenté sur la figure 1.1. Lorsque l'on tire sur le barreau, on forme un film de liquide sur le cadre et donc deux interfaces liquide/air. La création des interfaces de ce film de surface lh coûte de l'énergie et correspond au travail de la force F exercée sur la partie libre pour former ce film. Le bilan d'énergie s'écrit :

$$Fh = 2\gamma lh \quad (1.1)$$

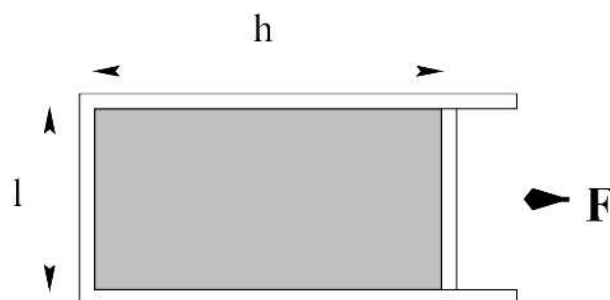


Figure 1.1 – Illustration de la tension de surface : film de liquide maintenu sur un cadre en U muni d'un barreau coulissant.

Liquide simple à 20 °C	γ (mN/m)	Eau	γ (mN/m)
Hexane	18.4	0 °C	75.6
Méthanol	22.6	20 °C	72.75
Benzène	28.9	50 °C	67.9
Mercure	472	100 °C	59

Tableau 1.1 – Tension superficielle de quelques liquides simples à 20 °C et variations de la tension superficielle de l'eau avec la température (d'après les références [9] et [10]).

Ainsi, pour maintenir ce film sur le cadre il nous faut exercer une force F proportionnelle à la tension de surface γ telle que $F = 2\gamma l$. La tension de surface γ (ou tension superficielle) du liquide est homogène à une force par unité de longueur et s'exprime en mN/m. Cette énergie de surface traduit la cohésion des liquides simples : une molécule placée à une interface est attirée vers le volume par les autres molécules et est dans un état d'énergie libre plus élevée. On comprend ainsi que l'eau, du fait de l'existence des liaisons hydrogène entre les molécules, possède une tension superficielle plus grande que les liquides organiques (tableau 1.1). De même, l'énergie de la liaison métallique au sein du mercure est beaucoup plus grande que celle de la liaison hydrogène dans l'eau et lui confère une plus grande énergie de surface. De plus on comprend aussi que la tension superficielle de l'eau diminue quand on augmente la température : l'agitation thermique augmente et la cohésion du liquide diminue.

Créer de l'interface coûte donc de l'énergie. Afin de permettre la création d'interface, par exemple, pour réaliser des émulsions, il est nécessaire de diminuer l'énergie de surface du système : c'est le rôle d'agents appelés tensioactifs ou surfactants (pour Surface Active Agents) qui sont souvent des molécules amphiphiles.

1.1.2 Les amphiphiles

Dans un système diphasique (en général eau/air ou eau/huile), on utilise des molécules fortement dissymétriques, les amphiphiles qui vont se placer à l'interface entre l'eau et l'autre milieu

pour minimiser leur énergie libre et donc l'énergie de l'interface. En effet, comme le montre la figure 1.2, ces molécules sont constituées de deux parties distinctes et antagonistes : une tête hydrophile (souvent un groupement polaire) et une (ou plusieurs) chaîne carbonée hydrophobe qui rendent la molécule à la fois hydrophile et hydrophobe.

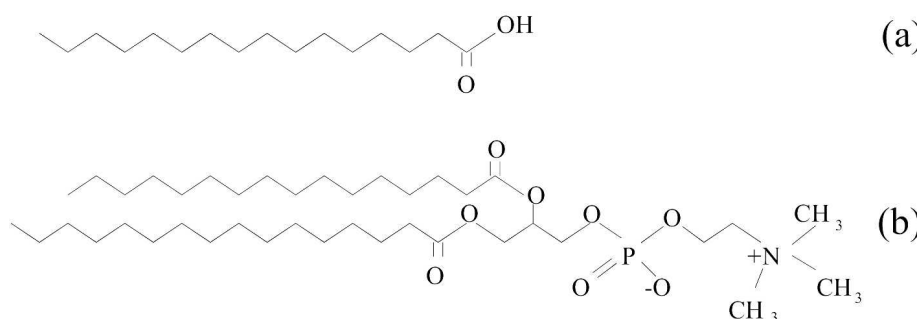


Figure 1.2 – Deux molécules amphiphiles : a) un acide gras usuel, l'acide palmitique et b) un phospholipide composant de certaines membranes cellulaires, la dipalmitoylphosphatidylcholine (ou DPPC).

La présence à une interface liquide/liquide ou liquide/gaz de ces molécules dépend toutefois beaucoup du rapport entre leurs caractères hydrophile et hydrophobe. Ainsi, plusieurs situations sont envisageables :

- Si les molécules sont partiellement solubles dans l'eau, un équilibre s'établit entre les concentrations en solution et à l'interface. On parle alors de film de Gibbs.
- Si les molécules sont très nettement hydrophobes, les molécules ne s'étalent pas et forment des agrégats tridimensionnels à la surface (nous reviendrons au chapitre 2 sur la formation des films à une interface).
- Enfin, dans le cas intermédiaire où il s'établit un juste équilibre, une couche monomoléculaire se forme à la surface de l'eau. C'est le cas pour les acides gras de longueur de chaîne comprise entre 12 et 25 carbones. On appelle ces monocouches des films de Langmuir.

1.1.3 Thermodynamique des films de Langmuir

L'étude thermodynamique des monocouches est réalisée à l'aide de cuves de Langmuir qui utilisent le déplacement de une ou plusieurs barrière(s) placée(s) à l'interface pour faire varier la densité de molécules présentes à l'interface. Une fois la monocouche formée, son état thermodynamique peut être décrit par les trois variables thermodynamiques du système :

La pression de surface, mesurée en mN/m, est appelée Π . Cette pression latérale s'exerce au sein du film et correspond à l'abaissement de tension superficielle dû à la présence de la monocouche. Elle est définie par : $\Pi = \gamma_0 - \gamma$ où γ_0 est la tension superficielle de l'eau pure et γ la tension superficielle de l'interface en présence du film.

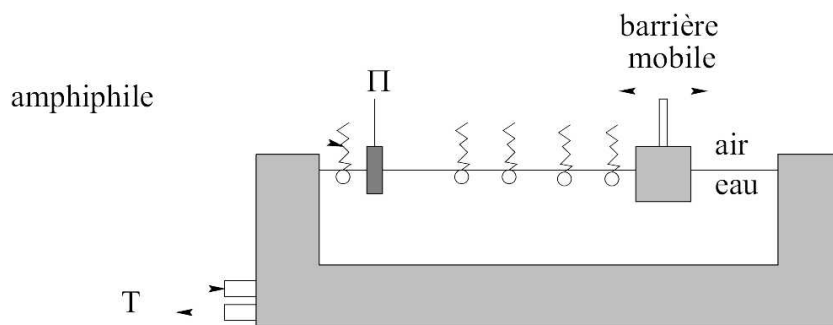


Figure 1.3 – Principe d’une cuve de Langmuir : une barrière mobile permet de faire varier la densité de molécules présentes à l’interface.

L’aire disponible par molécule est s . Elle est donnée en $\text{\AA}^2/\text{molécule}$. Cette aire est facilement ajustable. Pour cela, on déplace une barrière à la surface de l’eau de manière à réduire ou augmenter l’aire macroscopique accessible à la monocouche (figure 1.3). On utilise aussi la densité de molécules à l’interface notée σ qui est l’inverse de s .

La température T de l’interface est, en pratique, celle du réservoir d’eau.

Ces trois paramètres sont alors reliés par une équation d’état du type $\Pi = f(s, T)$. L’étude thermodynamique expérimentale des films de Langmuir se fait généralement à l’aide d’isothermes $\Pi(s)$ qui font apparaître différentes phases dans l’organisation des amphiphiles à l’interface. On peut alors les utiliser pour construire le diagramme de phase du système étudié. Pour illustrer les propriétés thermodynamiques des monocouches nous prendrons comme exemple les acides gras, qui sont des systèmes simples, étudiés depuis longtemps et pour lesquels existe une abondante littérature [11, 12].

1.1.4 Isothermes

Comme la matière à trois dimensions, les molécules amphiphiles confinées dans un plan présentent, suivant l’aire disponible par molécule et la température, plusieurs phases bidimensionnelles. La technique la plus classique pour déterminer le diagramme de phase est la réalisation d’isothermes $\Pi(s)$: on mesure Π au cours d’une compression à T fixée. Ces isothermes sont l’analogue des isothermes de compression $P(V)$ à trois dimensions.

On peut distinguer plusieurs phases sur l’isotherme de la figure 1.4 :

- Pour de grandes aires par molécule ou de faibles densités (~ 400 à $600 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$), la monocouche se comporte comme un gaz (G) bidimensionnel de grande compressibilité. La pression est alors donnée par une loi de type gaz parfait même si l’abaissement de tension de surface est souvent difficilement détectable.
- Pour des aires plus faibles ($\sim 60 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$), on observe une phase liquide, généralement appelée “liquide expansé” [13] (notée LE ou L_1). Les molécules commencent à interagir mais les chaînes hydrophobes demeurent dans un état désordonné (ou “fondu”).

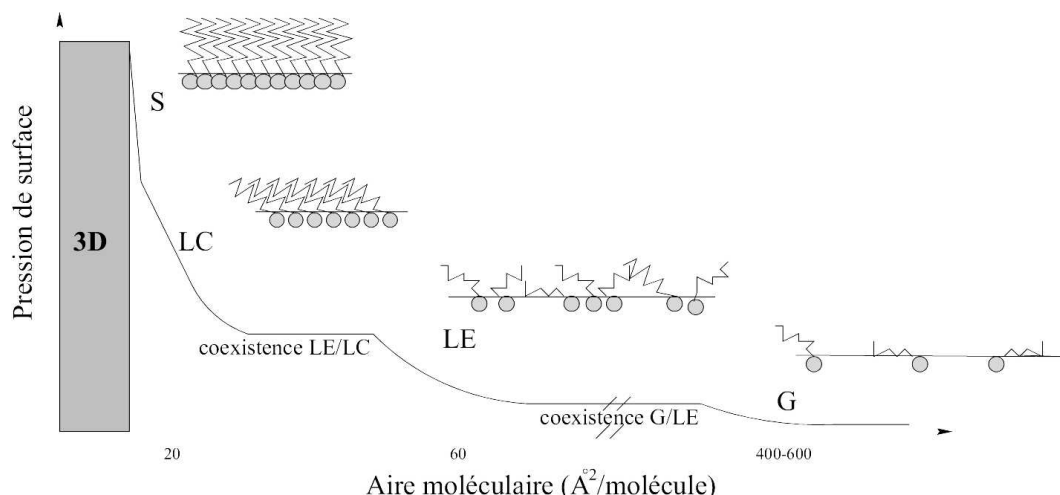


Figure 1.4 – Isotherme typique d'un acide gras étalé sur de l'eau pure. Les schémas illustrent la configuration des molécules dans chacune des phases.

- Pour des valeurs de s de l'ordre de 20 à 24 Å²/molécule, on rencontre des phases dites condensées. Ces phases sont les analogues 2D des mésophases smectiques [14, 15] observées dans les cristaux liquides :
- On observe une ou plusieurs mésophases généralement appelées “liquide condensé” [13] (notée *LC*). Les molécules dans ces phases ont un ordre orientationnel à longue portée.
- Apparaissent ensuite une ou plusieurs phases cristallines (possédant un ordre positionnel à quasi longue portée) que l'on appelle généralement solide (*S*).
- Si l'on continue la compression, la monocouche n'est plus stable : elle s'effondre ou “collapse” [16]. Le film se met à former en surface de larges structures tridimensionnelles de façon irréversible ou les molécules passent en solution.

On peut aussi noter qu'il existe deux zones très larges où la pression de surface reste constante lorsque la densité varie. Ces plateaux correspondent à des transitions de phase du premier ordre, et à des domaines de coexistence entre phases respectivement *G/LE* et *LE/LC*.

1.1.5 Diagramme de phase

Les isothermes sont depuis longtemps [17] le moyen le plus simple et le plus utilisé pour explorer le diagramme de phase d'une monocouche d'amphiphiles. Cependant, la physique des films de Langmuir connaît une véritable révolution depuis les dix dernières années grâce à l'émergence de nouvelles techniques comme la diffraction des rayons X sous incidence rasante [18] ou la microscopie à l'angle de Brewster [19, 20] qui ont permis la découverte de certaines transitions de phases.

Le diagramme de phase générique des acides gras met en avant leur riche polymorphisme : au moins six mésophases différentes ont été observée. La figure 1.5 (a) est la généralisation de diagrammes expérimentaux comme celui de la figure 1.5 (b). Elle présente l'avantage que, moyennant

un décalage en échelle de température fonction de la longueur de la chaîne carbonée de l'acide étudié [12], tous les acides gras présentent le même diagramme de phase.

Outre les phases peu ordonnées de basse densité et à faible pression (gaz G et liquide L_1), on peut distinguer plusieurs régions sur ce diagramme, correspondant chacune à une mésophase. On parle de mésophase dans ces systèmes car, pour les systèmes bidimensionnels, il n'existe pas d'ordre positionnel à longue portée comme c'est le cas pour les cristaux 3D. Celui-ci est détruit par les fluctuations thermiques. En revanche, il est possible d'obtenir un ordre orientationnel à longue portée et un ordre positionnel à quasi longue portée, c'est pourquoi on les appelle mésophases (comme pour les cristaux liquides) : les molécules sont dans un état intermédiaire entre l'état liquide et l'état solide. Ces mésophases peuvent se classer suivant leurs caractéristiques : la symétrie du réseau selon lequel s'ordonnent les molécules, l'angle d'inclinaison des molécules, l'orientation de cette inclinaison (cf. figure 1.5 (c)) ainsi que l'existence d'un ordre positionnel à quasi longue portée sont autant de paramètres permettant de distinguer les mésophases entre elles.

Si l'on étudie le diagramme de phase en fonction de la pression de surface, les phases non inclinées se trouvent à haute pression (CS , S et LS), les phases inclinées vers leur second plus proche voisin (L'_2 et Ov) aux moyennes pressions et les phases inclinées vers leur plus proche voisin (L''_2 , L_{2h} et L_{2d}) aux basses pressions.

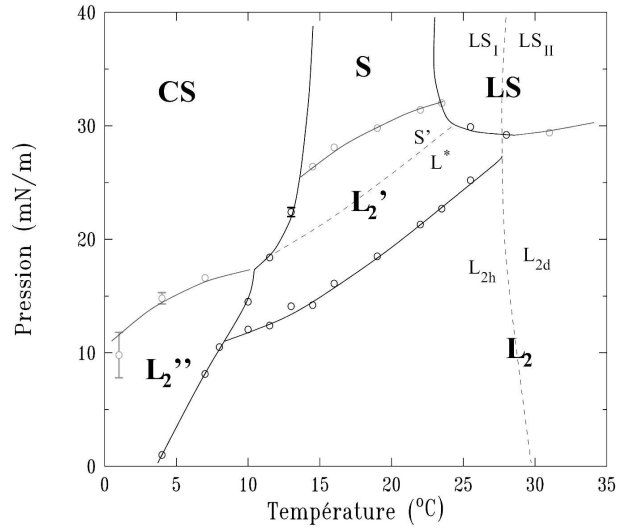
Suivant l'axe des températures, on retrouve à basse température les phases cristallisées selon deux directions (CS et L''_2), à moyenne température les phases (S , L'_2 et L_{2h}), cristallisées selon une seule direction et à haute température les phases (LS , Ov et L_{2d}) sont hexatiques (elles possèdent un ordre positionnel à courte portée selon une cellule hexagonale).

Grâce à l'utilisation de plus en plus systématique des expériences de diffraction des rayons X, on a découvert de nouvelles phases au sein même de ce diagramme comme par exemple l'existence d'une phase intermédiaire entre les phases L_{2d} et L'_2 [21]. L'aspect définitif de ce diagramme reste donc encore sujet à de nombreuses discussions [11].

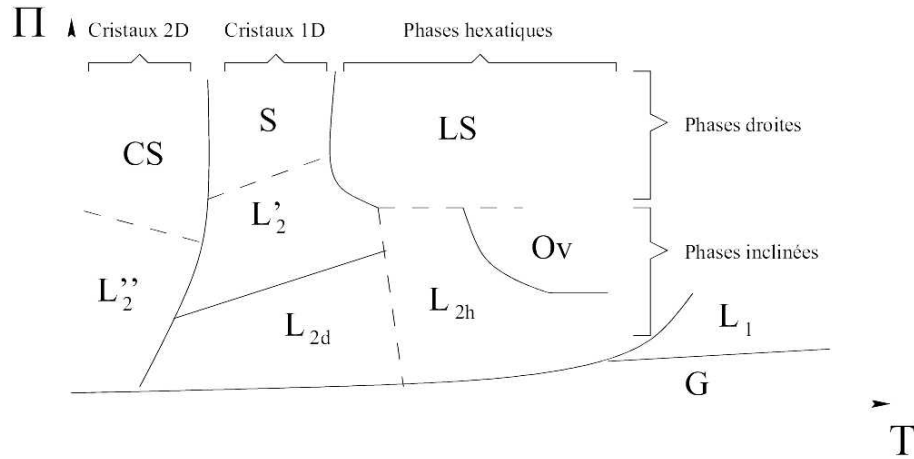
1.2 Des amphiphiles particuliers

L'étude développée dans ce manuscrit porte sur des amphiphiles particuliers : les copolymères diblocs neutres-chargés. Ces molécules sont d'un intérêt considérable pour toute l'industrie des émulsions et des suspensions dans lesquels ils sont utilisés pour leurs propriétés physico-chimiques très facilement ajustables. Ainsi, pour un même type de copolymère, on peut non seulement ajuster le rapport entre la longueur de la partie neutre et la longueur de la partie chargée, mais aussi le poids moléculaire total et le taux de charge de la partie polyélectrolyte.

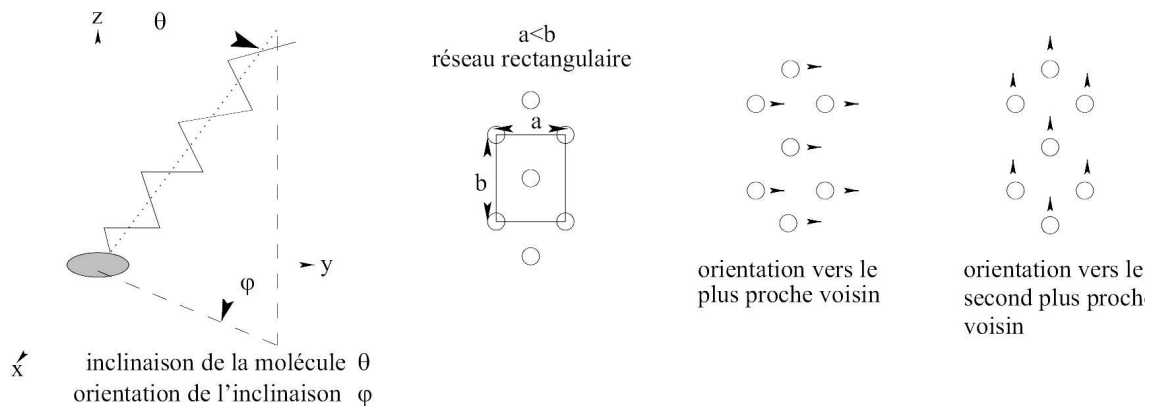
Les copolymères que nous avons utilisés sont composés de poly(styrène sulfonate) de sodium (PSSNa) fortement chargé pour la partie polyélectrolyte et de poly(tert-butylstyrène) (PtBS) pour la partie neutre. Ils sont illustrés sur la figure 1.6.



(a) Diagramme de phase de l'acide béhénique.



(b) Diagramme de phase générique des acides gras.



(c) Inclinaison et orientation des molécules.

Figure 1.5 – (a) Diagramme de phase expérimental de l'acide béhénique, d'après la référence [11]. (b) Diagramme de phase générique des acides gras, d'après la référence [14]. Les lignes pointillées représentent les transitions de phase du second ordre et les traits pleins, les transitions de phase du premier ordre. (c) Représentation de l'inclinaison d'une molécule amphiphile et des différentes orientations de l'inclinaison dans le cas d'un réseau rectangulaire.

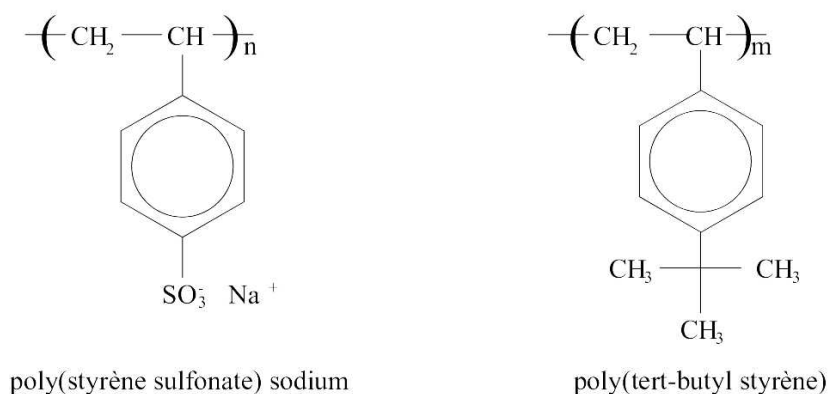


Figure 1.6 – Formules chimiques des deux blocs des copolymères étudiés : le poly(styrène sulfonate) de sodium (PSSNa) et le poly(tert-butylstyrène) (PtBS).

1.2.1 Les polyélectrolytes

Les polyélectrolytes sont des polymères qui portent des charges (comme le PSSNa). Ces charges proviennent de groupements ionisables qui se dissocient dans des solvants polaires. Elles sont à la source des interactions électrostatiques inter et intra-chaîne qui confèrent à ces polymères des propriétés particulières par rapport aux polymères neutres. Une solution de polyélectrolytes est ainsi composée de macromolécules portant des charges de même signe et de petits ions libres (contre-ions) de charge opposée à celle des chaînes.

On distingue plusieurs sortes de polyélectrolytes. Les polyélectrolytes “gelés” (ou “quenched” en anglais) ont des groupements ionisables du type acide fort ou base forte et ont des taux de charge fixes ; c’est le cas du poly(styrène sulfonate). Les polyélectrolytes “recuits” (ou “annealed”) ont une distribution de charges qui est fonction des conditions extérieures comme, par exemple, le pH de la solution ; c’est le cas du poly(acrylamide).

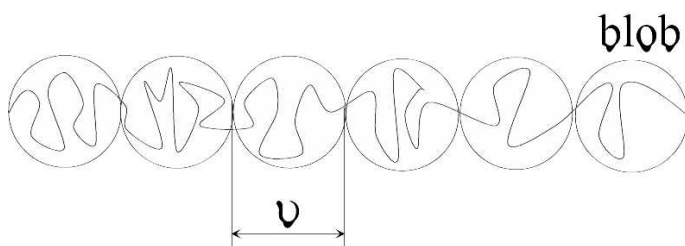


Figure 1.7 – Enchaînement des blobs électrostatiques d’une chaîne polyélectrolyte en régime dilué, d’après le modèle de de Gennes.

Le modèle en loi d'échelle développé par de Gennes et al [22] pour les solutions de polyélectrolytes en régime dilué met en évidence les propriétés singulières des polyélectrolytes. Il prévoit entre autre que, sous l'effet des répulsions électrostatiques, la chaîne s'étire et se rigidifie. Dans ce modèle de Gennes introduit la notion de blob électrostatique. Au sein de chaque blob la chaîne se comporte comme une chaîne gaussienne dont l'énergie électrostatique est égale à l'énergie d'agitation thermique. Si v est la taille d'un blob, N_e le nombre de monomères de cette chaîne dans le blob et f le taux de charge de la chaîne, alors v , N_e et f sont reliés par :

$$\frac{(fN_e e)^2}{4\pi\epsilon v} = kT \quad (1.2)$$

Supposons que la chaîne polyélectrolyte que l'on étudie possède plus de N_e monomères. Cette chaîne ne sera plus gaussienne, mais elle va s'étirer sous l'effet des interactions électrostatiques pour former un enchaînement de blobs de taille v comme le montre la figure 1.7.

La rigidification de la chaîne découle des interactions électrostatiques entre blobs lorsque l'on déforme la chaîne. La taille caractéristique sur laquelle la chaîne se rigidifie est la portée des interactions électrostatiques. Cette distance s'exprime à l'aide de la longueur de Debye, κ^{-1} , définit par :

$$\kappa^{-1} = \frac{1}{\sqrt{4\pi l_B I}} \quad (1.3)$$

où I est la force ionique de la solution et l_B est la longueur de Bjerrum (nous définirons cette longueur dans le paragraphe suivant). Dans l'eau pure et en régime dilué, cette longueur vaut environ $1 \mu\text{m}$.

1.2.2 Condensation de Manning

Pour décrire la configuration de la chaîne polyélectrolyte dans le modèle en loi d'échelle de de Gennes et collaborateurs, seules les répulsions entre les charges portées par la chaîne ont été utilisées. Les contre-ions qui neutralisent les charges doivent cependant être pris en compte. Ceux-ci peuvent, soit rester associés à la chaîne (condensés) ce qui est favorable énergétiquement, soit se dissocier de la chaîne et gagner de l'entropie en solution.

Modélisons une solution de chaînes polyélectrolytes par un ensemble de bâtons chargés de diamètre v . Plaçons nous en régime dilué, c'est à dire qu'il n'y a pas d'interaction entre chaînes chargées et que l'on peut considérer chaque ensemble chaîne/contre-ions associés de façon séparée. La solution peut alors être considérée comme un ensemble de cellules cylindriques de rayon R contenant chacune une chaîne polyélectrolyte en son centre et ses contre-ions associés. Décrivons le potentiel électrostatique au sein d'une cellule. L'équation de Poisson relie le potentiel électrostatique Ψ à la densité de charge locale (donnée par la concentration en contre-ion dans le cas de contre-ions monovalent et où il n'y a pas de sel ajouté) :

$$\Delta\phi(r) = -4\pi l_B c_i(r) \quad (1.4)$$

où $\phi = e\Psi/kT$ est le potentiel normalisé à l'énergie thermique, c_i la concentration locale en contre-ions à une distance r de la chaîne, r variant de $v/2$, le rayon de la chaîne polyélectrolyte, à R le rayon de la cellule cylindrique. La concentration locale en contre-ion suit une statistique de Boltzmann :

$$c_i(r) = c_i e^{-\phi(r)} \quad (1.5)$$

En injectant cette équation dans l'équation (1.4), on obtient l'équation de Poisson-Boltzmann :

$$\Delta\phi(r) = -\kappa^2 e^{-\phi(r)} \quad (1.6)$$

où κ^{-1} est la longueur de Debye associée aux contre-ions.

Dans cette approche on obtient alors une distribution continue de contre-ions autour de la chaîne et il n'y a pas d'état condensé. Cependant, on peut distinguer deux régions dans la distribution obtenue : près de la chaîne l'énergie d'interaction entre le contre-ion et la chaîne est supérieure à kT et le contre-ion reste lié à celle-ci ; loin de la chaîne cette énergie d'interaction est inférieure à kT et les contre-ions seront considérés comme libres.

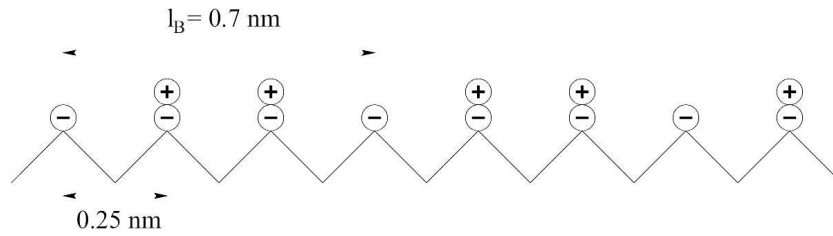


Figure 1.8 – Illustration de la condensation de Manning dans le cas d'une chaîne polyélectrolyte complètement ionisable. Seul un groupement sur trois est ionisé.

Partant de ce résultat, Manning [23] et Oosawa [24] ont élaboré un modèle à deux états, contre-ions liés ou libres, et ont montré l'existence d'un équilibre entre ces deux populations, tel que la distance entre deux charges voisines de la chaîne est au minimum égale à la longueur de Bjerrum, l_B . Cette longueur est la distance séparant deux charges ponctuelles e dans un milieu de constante diélectrique ϵ pour laquelle l'énergie d'interaction électrostatique est égale à l'énergie thermique kT . Elle s'exprime par :

$$l_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon kT} \quad (1.7)$$

Elle vaut 7 Å dans l'eau pure. Pour un polyélectrolyte à chaîne carbonée la distance minimale entre deux groupes ionisables est de 2.5 Å. Dans le cas d'un polymère complètement chargé, la renormalisation des charges conduit à un taux de charge effectif de 30 % : seul un groupement sur trois sera ionisé (cf. figure 1.8). On remarque alors que, pour un polyélectrolyte comportant moins

de 30 % de groupements ionisables, tous les contre-ions seront libres. Par-contre, si le polymère a un taux de groupements ionisables plus élevé, son taux de charge effectif sera alors de 30 %.

Malgré sa simplicité, cette théorie met bien en évidence l'importance de la renormalisation de la charge dans les chaînes comportant un grand nombre de groupements ionisables.

Dans le cas de polyélectrolytes à squelette hydrophobe comme le poly(styrène sulfonate) Es-safi et collaborateurs [25] ont montré que la condensation de Manning n'est pas respectée même lorsque la chaîne est très chargée. Ils ont ainsi observé que la charge effective du poly(styrène sulfonate) varie linéairement de zéro (à sa limite de solubilité : 30 % de groupements ionisables) jusqu'à atteindre 30 % dans le cas d'une chaîne complètement ionisable. Par contre pour des polyélectrolytes à squelette hydrophile les résultats de Manning ont été observés.

1.2.3 Les solutions de copolymères diblocs neutres-chargés

Les copolymères diblocs que nous avons étudiés sont composés de deux parties aux propriétés très différentes : une partie neutre poly(tert-butyl styrène) (PtBS) et une partie polyélectrolyte poly(styrène sulfonate) de sodium (PSSNa). Les propriétés de ces copolymères vont dépendre de la taille respective des deux parties et du taux de charge de la partie polyélectrolyte. Par exemple, si la partie neutre est grande ou si la partie polyélectrolyte est faiblement chargée, le copolymère est peu hydrosoluble.

Lorsqu'ils sont en solution dans l'eau ces copolymères peuvent s'autoassembler pour former différentes structures [26] : micelles sphériques, cylindriques, bicouches. La formation des structures provient de l'auto-association des parties neutres qui sont en mauvais solvant, et résulte de la compétition entre le gain énergétique des parties neutres et les interactions électrostatiques inter et intra-chaîne. L'obtention de ces structures résulte de la minimisation de l'énergie libre des chaînes qui comprend plusieurs termes : l'énergie élastique des chaînes neutres, l'énergie libre de l'interface créée entre les blocs neutres et les blocs chargés et l'énergie libre des chaînes chargées. Celle-ci est la somme de plusieurs contributions : un terme d'énergie élastique, l'énergie électrostatique des chaînes et l'entropie des contre-ions libres et des contre-ions liés aux chaînes. La renormalisation des charges pour les chaînes polyélectrolytes joue alors un rôle important dans l'expression de l'énergie libre des chaînes chargées.

Les micelles de copolymères neutres-chargés de PtBS/PSSNa en solution aqueuse ont fait l'objet d'une étude très complète par F. Muller et collaborateurs [3]. Nous allons nous intéresser à des copolymères similaires mais dont la partie neutre est plus longue afin de permettre un ancrage à la surface de l'eau et la formation de brosses planes.

Ces polymères n'ont pas été synthétisés au laboratoire mais par l'équipe de J.W. Mays à l'université de l'Alabama, département de chimie (Birmingham, USA) avec laquelle nous entretenons une forte collaboration. Leur grande maîtrise de la synthèse de ces copolymères nous a permis d'obtenir des copolymères présentant l'architecture désirée.

1.2.4 Synthèse et caractérisation

Synthèse

Les copolymères diblocs ont été synthétisés après purification des monomères (styrène et para-tert-butylstyrène), du solvant (benzène) et de l'initiateur (sec-butyllithium). La polymérisation successive des deux blocs commence alors par la polymérisation radicalaire du styrène dans le benzène contenant du sec-butyllithium à température ambiante. Après complète consommation des monomères de styrène (~ 48 heures), une petite quantité de para-tert-butylstyrène est ajoutée de façon à former le second bloc puis, pour terminer le polymère, il faut ajouter du méthanol. Dès lors, la composition des deux blocs est fixée.

Les polymères sont ensuite sulfonés suivant la méthode de Valint et Bock [27] qui permet d'obtenir de forts taux de sulfonation de la partie poly(styrène) (PS).

Caractérisation

La composition des deux blocs peut être déterminée par des mesures de RMN du proton avant sulfonation, puis, des mesures de chromatographie d'exclusion stérique (SEC) permettent de déterminer la masse moléculaire moyenne (M_w) et la polydispersité ($\frac{M_w}{M_n}$) des polymères. Rappelons les définitions de M_w et de M_n , les masses moléculaires moyennes en poids M_w et en nombre M_n :

$$M_w = \frac{\sum_i M_i^2 N_i}{\sum_i M_i N_i} \quad M_n = \frac{\sum_i M_i N_i}{\sum_i N_i} \quad (1.8)$$

où M_i est la masse molaire du copolymère i et N_i est le nombre de copolymères de masse M_i .

La méthode utilisée pour réaliser la polymérisation permet d'obtenir des copolymères très monodisperses (indice de polydispersité proche de 1).

On peut déterminer ensuite le taux de sulfonation f du copolymère par analyse élémentaire du soufre.

Bien qu'en théorie possible, la sulfonation du PtBS est très fortement ralentie par la position para (cf. figure 1.6) du groupe tert-butylstyrène et sera en pratique considérée comme nulle. Si elle se fait, le PtBS sulfoné semble rester hydrophobe.

Nous disposons alors de copolymères composés de n_a monomères de PtBS pour la partie neutre et de n_b monomères pour la partie chargée répartis entre : $f n_b$ monomères de PSSNa et $(1 - f) n_b$ monomères de PS. La masse molaire du copolymère est alors donnée par :

$$M_w = n_a M_{PtBS} + f n_b M_{PSSNa} + (1 - f) n_b M_{PS} \quad (1.9)$$

où M_{PtBS} représente la masse molaire d'un monomère de PtBS (160 g/mol), M_{PSSNa} la masse molaire d'un monomère de PSSNa (206 g/mol) et M_{PS} la masse molaire d'un monomère de PS (104 g/mol).

nom	n_a	n_b	n_a/n_b	f mesuré	M_w	polydispersité
375/1730	375	1730	0.21	90%	416000	<1.1
237/1460	237	1460	0.16	100%	330000	<1.1
131/764	131	764	0.17	80%	162600	1.06
63/356	63	356	0.18	95%	81580	1.05

Tableau 1.2 – *Caractéristiques des différents copolymères PtBS/PSSNa que nous avons utilisés. n_a est le nombre de monomères de la partie neutre (PtBS), n_b le nombre de monomères de la partie chargée (PSSNa), f le taux de charge et M_w la masse moléculaire.*

Polymères étudiés

Les caractéristiques des différents polymères que nous avons utilisés sont regroupées dans le tableau 1.2. Nous avons utilisé des copolymères ayant un rapport n_a/n_b constant et un taux de charge élevé, le plus important possible. Il s'agit d'essayer d'étudier l'effet de la longueur de la chaîne sur les propriétés du copolymère en gardant les autres paramètres influant la physico-chimie du copolymère constants. Nous pouvons constater que les rapports n_a/n_b et le taux de groupements ionisables f ne sont pas complètement constants. Ces faibles écarts dus à la synthèse des copolymères ne portent pas à conséquence sur la suite de notre travail car d'autres effets comme la renormalisation du taux de charge deviennent prépondérants.

1.3 Les brosses de polyélectrolytes

Il est possible de recouvrir une interface (solide/liquide ou liquide/liquide) de chaînes polymères par différentes méthodes : il est possible de laisser les chaînes s'adsorber pour former des couches plus ou moins épaisses, ou on peut les attacher physiquement ou chimiquement par une extrémité à l'interface. Lorsque la densité de chaînes fixées devient importante elles forment alors ce que l'on appelle une brosse de polymères. Les brosses de polymères neutres ont fait l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales et sont aujourd'hui assez bien comprises. L'étude des brosses de polyélectrolytes reste un sujet plus délicat du fait de la complexité des paramètres mis en jeu (interactions électrostatiques, distribution des contre-ions ...).

Après les premiers travaux théoriques sur les brosses de polyélectrolytes de Miklavic et Marcelja [28] et de Misra et collaborateurs [29], Pincus [30] a, pour les brosses de polyélectrolytes forts, développé un modèle en loi d'échelle, analogue au modèle de Alexander-de Gennes [31] utilisé pour les brosses de polymères neutres. Nous allons maintenant présenter ce modèle.

1.3.1 Le modèle de Pincus : hypothèses

Des chaînes polyélectrolytes de degré de polymérisation N sont attachées à une interface plane avec une densité égale à σ (nombre de chaînes par unité de surface). Ces chaînes sont supposées complètement chargées et portent donc une charge fN (en tenant compte de la renormalisation de

Manning). Pour simplifier les calculs on suppose que les monomères et les contre-ions occupent le même volume a^3 et on néglige toute interaction de type volume exclu. On suppose que la concentration en monomères suit un profil en échelon où les chaînes sont étirées sur une épaisseur H . Le nuage de contre-ions se comporte comme un gaz parfait contraint électrostatiquement par la présence des chaînes chargées. En effet, l'électrostatique essaie de préserver l'électroneutralité locale au détriment de l'entropie de mélange des contre-ions qui augmente lorsqu'ils occupent un grand volume. Définissons ζ la distance pour laquelle une charge d'une chaîne est neutralisée par les contre-ions voisins. L'équilibre du système est alors donnée en comparant H et ζ . Il nous faut donc discuter séparément deux cas : $\zeta < H$ ou $\zeta > H$.

Ce modèle simplifie énormément le problème posé car il ne prend pas en compte la possibilité pour la chaîne de ne pas être étirée uniformément et il omet le fait que les contre-ions ne suivent pas une distribution à deux états (libre/lié) mais une distribution continue autour de la chaîne polyélectrolyte. Malgré tout nous verrons qu'il prédit assez bien le comportement des chaînes polyélectrolytes ancrées à une interface.

Le régime de “brosse osmotique” : $\zeta \ll H$

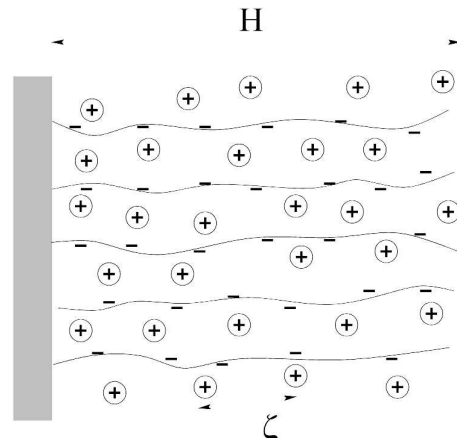


Figure 1.9 – Représentation schématique d'une brosse dans le régime de “brosse osmotique” qui intervient pour des taux de charge élevés, des chaînes longues ou des densités de greffage élevées.

Dans ce régime, illustré sur la figure 1.9, tous les contre-ions sont localisés dans la brosse. L'épaisseur de la brosse est alors donnée par l'équilibre entre la force de rappel élastique des chaînes et la pression osmotique des contre-ions (entropie des contre-ions). Le rôle des forces électrostatiques est ici d'établir la longueur ζ , mais elles n'interviennent pas directement dans l'équilibre de la brosse car l'électroneutralité est locale.

Soit c , la concentration en monomères dans la brosse, la pression osmotique des contre-ions (homogène à une densité d'énergie) s'écrit :

$$\Pi_{os} = kTfc = kTfN\sigma/H \quad (1.10)$$

où σ est le nombre de chaînes par unité de surface. Cette pression est contrebalancée par la densité d'énergie élastique des chaînes carbonées :

$$\Pi_{el} = kT \frac{H^2}{Na^2} \times \frac{\sigma}{H} \quad (1.11)$$

L'égalité entre les deux expressions permet d'obtenir H , l'épaisseur de la brosse :

$$H \sim aNf^{\frac{1}{2}} \quad (1.12)$$

L'épaisseur de la brosse varie ainsi linéairement avec N , comme c'est aussi le cas pour les brosses neutres, mais est indépendante de la densité de greffage σ . En effet, les mécanismes d'extension de la brosse sont différents dans les deux cas : pour les brosses neutres la pression osmotique traduit les interactions entre les monomères (donc dépend du nombre de monomères par unité de surface), alors que pour une brosse chargée, l'épaisseur de la brosse est due au confinement de ses propres contre-ions (perte d'entropie).

La longueur ζ est égale à la longueur de Debye associée aux contre-ions :

$$\zeta = \sqrt{\frac{1}{4\pi l_B(fN\sigma/H)}} \quad (1.13)$$

Par définition, ce régime de brosse osmotique existe à condition que $\zeta \ll H$ soit :

$$Nf^{\frac{3}{4}}\sqrt{4\pi\sigma l_B a} \gg 1 \quad (1.14)$$

Cette inégalité est toujours vérifiée sauf si le greffage des chaînes est peu dense, si le taux de charge est très faible, ou encore si les chaînes sont petites. Pratiquement, le paramètre qu'il sera le plus facile de faire varier sur une cuve de Langmuir sera σ . Ainsi pour une chaîne de 1000 monomères entièrement chargée il nous faut une densité de greffage $\sigma > 310^{12}$ chaînes/ m^2 , ce qui sera difficile à atteindre dans le cas de brosses attachées à une surface solide par adsorption, mais cela est possible dans le cas de monocouches à l'interface eau/air pour lesquelles on peut faire varier l'aire disponible par chaîne. Étudions maintenant l'autre régime.

Le régime de “faible charge” : $\zeta \gg H$

Dans ce régime, illustré sur la figure 1.10, les contre-ions ne sont plus confinés dans la brosse de polyélectrolytes et l'électroneutralité de la brosse n'est plus assurée. On peut alors la considérer

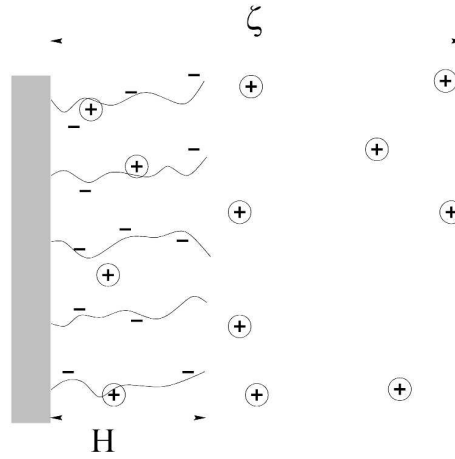


Figure 1.10 – Représentation schématisée d'une brosse dans le régime de “faible charge” qui intervient pour de faibles taux de charge, des chaînes courtes, ou de faibles densités de greffage.

comme une surface chargée de charge surfacique σfN . La longueur ζ est alors donnée par la longueur de Gouy-Chapman :

$$\zeta = 1/2\pi l_B \sigma fN \quad (1.15)$$

La pression osmotique est réduite d'un facteur H/ζ par rapport au cas précédent mais l'expression de l'énergie élastique demeure inchangé ; on obtient ainsi :

$$H \sim 2\pi l_B f^2 a^2 N^3 \sigma \quad (1.16)$$

Les copolymères que nous avons utilisés étant de grande taille et très fortement chargés (cf. tableau 1.2), nous limiterons par la suite au cas de “brosses osmotiques”.

Ajout de sel

Considérons maintenant que la solution dans laquelle est placée la brosse contient un sel monovalent à la concentration c_s . La longueur de Debye associée à c_s est :

$$\kappa_s^{-1} = 1/\sqrt{8\pi l_B c_s}$$

La comparaison entre κ_s^{-1} et ζ permet alors de connaître les différents états de la brosse :

Pour $\kappa_s^{-1} \gg \zeta$, la concentration en sel est faible et les ions apportés par la solution ne contribuent pas à l'écrantage des charges portées par les chaînes polyélectrolytes. La longueur d'écran reste ζ .

Pour $\kappa_s^{-1} \ll \zeta$, il faut tenir compte de tous les ions présents en solution pour calculer la pression osmotique. Le calcul de la pression osmotique dans ce cas est assez complexe [32] : il faut tenir de la flexibilité de la chaîne polyélectrolyte induite par le fort écrantage des charges par

le sel. La chaîne présente donc des effets de volume exclu à cause de cet écrantage et se comporte comme un enchaînement de bâtons rigides dont la longueur est la longueur de persistance L_p . Pour une telle chaîne le paramètre de volume exclu s'écrit : $v_{el} = L_p^2/\kappa$. La pression osmotique due à ce volume exclu est alors :

$$\Pi_{os} = kT \left(\frac{L_p^2}{\kappa} \right) \left(\frac{ca}{L_p} \right)^2 \quad (1.17)$$

où ca/L_p représente la concentration de segments rigides dans la couche. La densité d'énergie élastique de cette chaîne s'écrit :

$$\Pi_{el} = kT \frac{H^2}{NaL_p} \frac{\sigma}{H} \quad (1.18)$$

En égalisant les deux expressions on obtient l'expression de l'épaisseur H de la brosse osmotique :

$$H^3 = a^3 N^3 \sigma \frac{L_p}{\kappa} \quad (1.19)$$

On retrouve alors le comportement d'une brosse neutre dont l'épaisseur varie avec la densité de greffage comme $\sigma^{1/3}$. Cependant, l'expression finale de l'épaisseur de la brosse soulève un point théorique encore soumis à débat : la dépendance de la longueur de persistance L_p avec la longueur de Debye.

Pour Barrat et Joanny [33], si la chaîne composant le polyélectrolyte est flexible, elle reste flexible à toutes les échelles et la longueur de persistance varie comme κ^{-1} . Dans ce cas on obtient une brosse de polyélectrolyte dont l'épaisseur varie comme $\kappa^{-2/3}$ ou encore $c_s^{-1/3}$ dans le cas d'une solution de sel monovalent.

Dans l'approche d'Odjik [34], la chaîne se rigidifie aux petites échelles et la longueur de persistance varie comme κ^{-2} . L'épaisseur de la brosse varie alors comme $c_s^{-1/2}$.

1.3.2 Confirmation expérimentale et autres approches

Plusieurs aspects de la théorie de Pincus ont été confirmés par de nombreux résultats expérimentaux [35, 36, 37] :

- Les deux régimes (forte et basse salinité), ainsi que la dépendance de l'épaisseur de la brosse avec la concentration en sel (équation (1.19) : $H \propto c_s^{-1/3}$, cas d'une chaîne flexible), ont été mis en évidence par réflectivité de rayons X sur des films suspendus de copolymères de PtBS/PSSNa (figure 1.11). Le changement de régime entre la brosse osmotique et entre la brosse salée s'observe pour une concentration en sel de l'ordre de 10^{-1} M. Cette concentration en sel correspond à la concentration en contre-ions au sein de la brosse.
- La dépendance de l'épaisseur de la brosse avec la densité de greffage a aussi été démontrée (figure 1.12) pour des films de poly(éthyl-éthylène)/PSSNa à l'interface eau/air par réflectivité de rayons X : sans sel, H est indépendant de σ puis varie comme $\sigma^{1/3}$ à fort taux de sel (équations (1.12) et (1.19)).

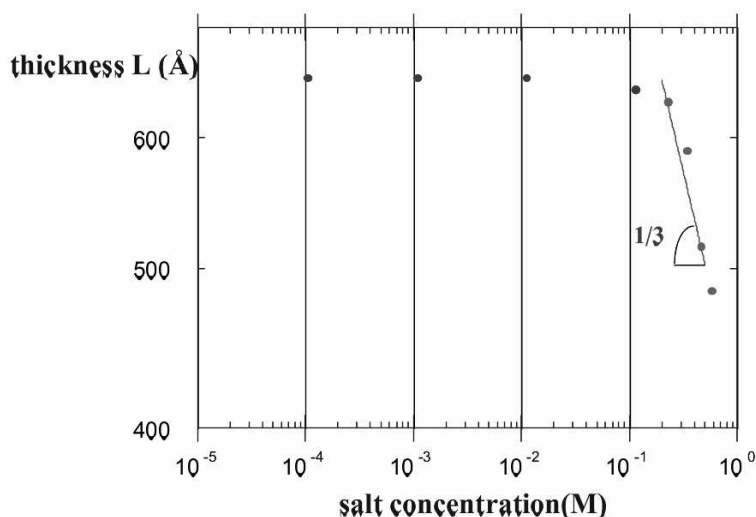


Figure 1.11 – Mesure de l'épaisseur d'un film suspendu de PtBS/PSSNa en fonction de la salinité de l'eau d'après la référence [35]. La droite représente un ajustement des derniers points et la pente correspond bien à la loi de puissance théorique.

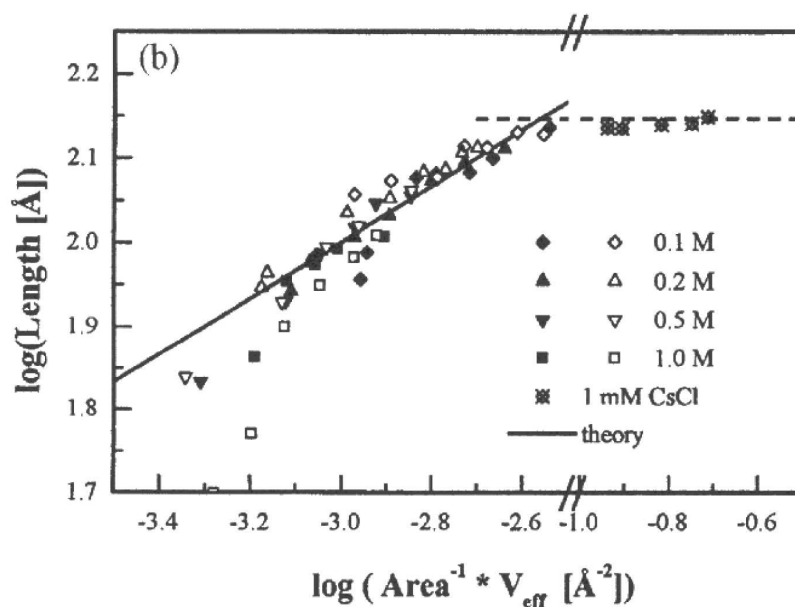


Figure 1.12 – Variation de l'épaisseur d'une monocouche de PEE/PSSNa à l'interface eau/air en fonction du produit de la densité de greffage σ (Area^{-1}) et d'un paramètre de volume effectif (V_{eff}) qui est proportionnel à la concentration en sel c_s . Les deux droites représentent les lois de puissance théoriques attendues (équations (1.19) et (1.12)). Résultats de Ahrens et al. [36, 37].

Des calculs plus complets que ce modèle simple ont été réalisés, notamment par Zhulina et Borisov [38], à l'aide d'une théorie de champ auto-cohérent. Ils ont pu obtenir l'expression du profil de densité de monomères dans le régime de "brosse osmotique". Ce travail a aussi été étendu au cas de mauvaise solvation de la chaîne [39], à des chaînes très peu chargées [40] pour lesquelles les effets de volume exclu sont importants, ou à des polyélectrolytes faibles [41].

Un diagramme de phase complet des brosses de polyélectrolyte est présenté figure 1.13 en fonction de la densité de greffage des chaînes et de leur taux de charge. Décrivons les différents régimes obtenus :

On retrouve bien le régime de brosse osmotique (noté OsB) pour de forts taux de charge et des densités de greffage importantes. Le régime dit "Pincus Brush" (ou PB) correspond au régime de "faible charge". Il correspond à des taux de charge plus faibles et des aires par molécule plus grandes que pour le régime OsB comme prévu par la relation (1.14). Pour des taux de charge vraiment très faibles ou de grandes densités de greffage la brosse se comporte comme une brosse de polymère neutre (noté NB).

Pour des aires par molécule supérieures à $a^2 N^{6/5}$, les chaînes ne se comportent plus comme une véritable brosse car elles sont assez éloignées les unes des autres. Cependant, on peut aussi décrire différents régimes. On retrouve ainsi, à faible taux de charge, le régime de champignons des brosses neutres (noté NC) : les chaînes sont séparées les unes des autres et n'interagissent pas. Les régimes à plus fort taux de charge font intervenir les interactions électrostatiques : les chaînes sont soit étirées et isolées les unes des autres (IS), soit étirées avec une orientation générale commune due aux forces intermoléculaires à longue portée (OrS).

Récemment, ce modèle simple décrivant les profils de concentrations par des boîtes, a été repris et complété par Csajka et collaborateurs [4] pour tenir compte des phénomènes d'effondrement de la brosse observés dans des simulations de dynamique moléculaire [42]. Ils ont ainsi obtenu un diagramme de phase, présenté figure 1.14, similaire à celui de Borisov et collaborateurs mais qui fait apparaître une phase supplémentaire ("Collapsed Brush" notée CB). Ce régime existe pour des brosses de polyélectrolyte très denses et des chaînes fortement chargées. Dans cette nouvelle phase, l'épaisseur de la brosse résulte de la compétition entre les répulsions stériques entre ions et monomères et une force attractive due aux corrélations électrostatiques.

Comme nous pouvons le constater, les calculs prennent en compte des effets de plus en plus fins et le diagramme de phase ne cesse de se complexifier : les brosses de polyélectrolyte sont un système dont la modélisation reste difficile.

1.3.3 Pression de surface

Comme nous venons de le voir, le diagramme de phase des chaînes polyélectrolytes ancrées à une interface est très riche. Pour chacune des phases prédites, il est ainsi possible d'obtenir la dépendance de l'épaisseur de la brosse en fonction de différents paramètres, comme la densité de greffage ou la salinité de l'eau. Cependant, la mesure de l'épaisseur de la monocouche n'est pas très facile à obtenir directement, autrement que par des expériences de réflectivité de rayons X ou de neutrons. Il est alors intéressant d'utiliser une autre méthode pour observer ces différentes

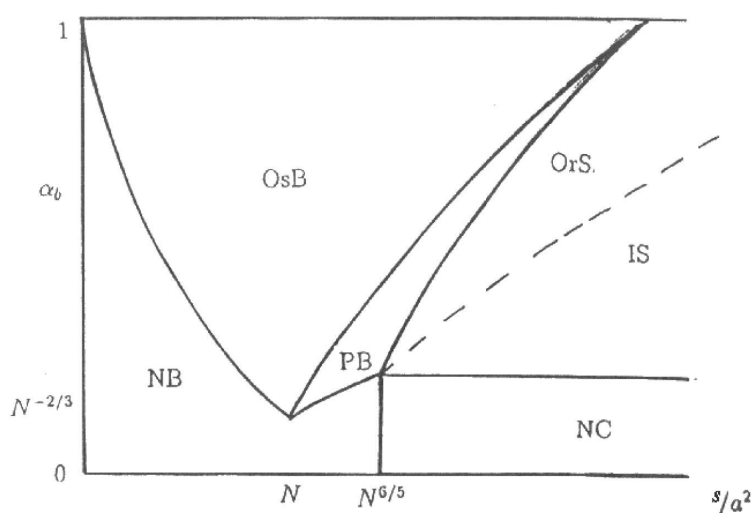


Figure 1.13 – Diagramme de phase de polyélectrolytes greffés à une interface d'après la référence [41]. En ordonnée α_b est le taux de charge de la chaîne et, en abscisse, on retrouve l'aire par chaîne adimensionnée par l'aire par monomère (s/a^2).

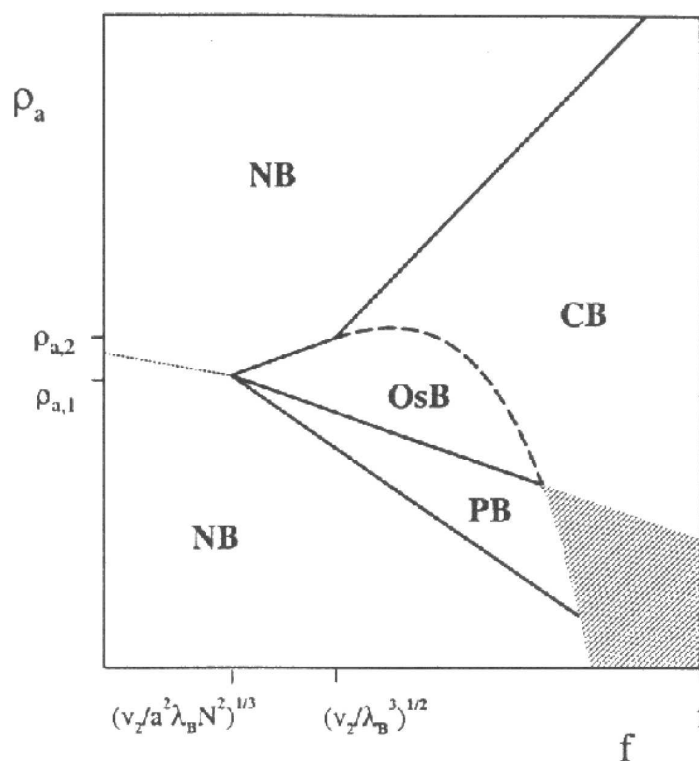


Figure 1.14 – Diagramme de phase d'une brosse de polyélectrolyte greffée à une interface d'après la référence [4]. En ordonnée ρ_a est la densité de greffage de l'interface (σ dans nos notations) et, en abscisse, f est le taux de charge des chaînes polyélectrolytes.

phases. On peut pour cela calculer la pression de surface générée par la présence d'une brosse de polyélectrolyte ancrée à une interface.

L'abaissement de tension de surface dû à la brosse peut s'exprimer comme étant l'énergie de surface de la brosse c'est-à-dire :

$$\Pi = -\frac{\partial F}{\partial s} = \sigma^2 \frac{\partial F}{\partial \sigma} \quad (1.20)$$

où F est l'énergie libre de la brosse, s l'aire par chaîne et σ la densité de greffage. Une autre expression utilisant \mathcal{F} l'énergie libre par unité d'aire est aussi utile :

$$\Pi = \sigma \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \sigma} - \mathcal{F} \quad (1.21)$$

Nous allons alors étudier la brosse de polyélectrolyte dans les régimes suivants : la brosse osmotique dans une solution avec ou sans sel. L'énergie libre de la brosse est la somme de deux termes (cf. équations 1.11 & 1.10) : l'énergie élastique des chaînes polyélectrolytes et l'énergie due au confinement des contre-ions au sein de la brosse de polyélectrolyte. On obtient alors pour une brosse de polyélectrolyte sur de l'eau pure :

$$\Pi = fNkT\sigma \quad (1.22)$$

et pour une brosse de polyélectrolyte flexible (L_p varie comme κ^{-1}) sur de l'eau contenant un sel monovalent à la concentration c_s :

$$\Pi \propto kTNf^{4/3}\sigma^{5/3}c_s^{2/3} \quad (1.23)$$

Ainsi l'étude de la pression de surface en fonction de la densité de greffage σ permet de distinguer les deux régimes de "brosse osmotique" avec sel et sans sel.

1.4 Conclusion

Au cours de ce chapitre nous avons présenté les propriétés des monocouches de tensioactifs usuels. En particulier, l'exploration du diagramme de phase, par la réalisation d'isothermes de compression est un moyen simple d'étude des couches de tensioactifs. Dans le chapitre suivant, nous allons mettre en oeuvre cette technique afin de mieux comprendre le diagramme de phase des copolymères diblocs poly(tert-butyl styrène)/poly(styrène sulfonate) de sodium. Nous avons montré les propriétés inhabituelles de ces copolymères qui sont dues à leur longue chaîne chargée. Les propriétés de ces chaînes, lorsqu'elles sont ancrées à une interface, ont été étudiées de façon théorique. Nous nous proposons d'explorer le diagramme de phase de monocouches de copolymères PtBS/PSSNa à l'interface eau/air. Nous pourrons ainsi, par des mesures de tension de surface en fonction de la densité de greffage des chaînes vérifier les prédictions théoriques sur les différents régimes de brosses de polyélectrolyte.

Chapitre 2

Étude des isothermes des monocouches de copolymère

Ce chapitre est consacré à l'exploration du diagramme de phase de monocouches de copolymères diblocs neutres-chargés par l'étude des isothermes pression de surface-aire moléculaire. De nombreux résultats expérimentaux concernant les copolymères diblocs amphiphiles à l'interface eau/air sont parus récemment dans la littérature [43, 44, 45, 46] mais très peu portent sur l'étude de copolymères diblocs neutres-chargés du type polyacide ou polybase forte [36, 37]. Ces études portent essentiellement sur l'observation de l'épaisseur des monocouches par des mesures de réflectivité de rayons X ([36, 37]) ou de neutrons ([44, 45]). L'exploration des propriétés thermodynamiques des monocouches de copolymère via des mesures de pression de surface ([43, 46]) reste encore peu courante.

Les avantages d'une étude à l'interface eau/air de copolymères diblocs chargés comme système modèle pour les polyélectrolytes ancrés à une interface sont multiples : non seulement tous les paramètres sont contrôlables (nature et concentration du sel, pH, température), mais il est aussi possible, sur une cuve de Langmuir, de faire varier la densité de chaînes et de mesurer la pression latérale, ce qui est impossible à une interface solide/liquide.

Nous allons dans un premier temps décrire le dispositif expérimental utilisé : nous présenterons la méthode d'étalement, les différentes cuves de Langmuir utilisées ainsi que la mesure de la pression de surface. Nous étudierons ensuite les isothermes de compression d'un copolymère en fonction de différents paramètres (solvant d'étalement, concentration en sel). Nous terminerons enfin par une étude comparative des isothermes obtenues avec différents copolymères de PtBS/PSSNa que nous confronterons avec les prédictions théoriques et avec quelques résultats de la littérature.

2.1 Méthodes expérimentales

Dans ce paragraphe nous décrivons le dispositif et les méthodes utilisées pour la réalisation d'isothermes de mesure de la pression de surface Π en fonction de l'aire moléculaire s : la technique de dépôt de la monocouche, les cuves de Langmuir utilisées et la méthode de mesure de

II. Précisons tout d'abord que l'obtention d'isothermes, reproductibles et bien contrôlées repose sur un soin important accordé au dépôt de la monocouche et à la propreté du dispositif expérimental. On ne dépose à la surface de l'eau qu'un petit nombre de molécules (entre 10^{-10} et 10^{-6} moles), il faut donc travailler très proprement pour éviter la présence d'impuretés à l'interface. Ainsi, les cuves de Langmuir et la verrerie utilisée pour stocker les solutions sont nettoyées périodiquement avec de l'acide nitrique (Merck 65 % pour analyses). De plus, avant chaque série d'isothermes, on nettoie la cuve avec du chloroforme (Merck 90-94 % pour analyses), puis de l'éthanol absolu (Merck 99.8%). Elle est finalement rincée plusieurs fois avec de l'eau ultra pure (Millipore, MilliQ+, de résistivité supérieure à 18 M Ω). Pour contrôler l'absence d'impuretés à l'interface, on réalise ensuite la compression d'un acide gras, l'acide béhénique, dont l'isotherme est parfaitement connue.

2.1.1 Dépôt des monocouches

Principe

Il existe plusieurs façons de déposer une monocouche à l'interface eau/air. La première utilise le fait que les molécules tensioactives sont généralement sous forme cristalline à température ambiante. Il est donc possible de créer une monocouche de surfactants par dissociation spontanée d'un cristal déposé sur l'eau. Les molécules vont se séparer et s'étaler pour former une monocouche. Cette dissociation du cristal s'arrête lorsque le film atteint la pression d'équilibre d'étalement. Au-delà de cette pression, le film bidimensionnel n'est plus stable et il est possible d'obtenir à haute pression de surface des phases bidimensionnelles métastables : au bout d'un certain laps de temps, une partie des molécules se réorganisent sous la forme tridimensionnelle. Cette technique ne permet pas de contrôler précisément le nombre de molécules déposées à la surface et n'est donc pas utilisable pour la réalisation d'isothermes.

On préfère généralement utiliser une solution d'étalement : les molécules amphiphiles sont d'abord dissoutes, à des concentrations comprises entre 10^{-4} et 10^{-2} M, dans un solvant. Ce solvant doit présenter les qualités suivantes : être non miscible à l'eau, s'étaler correctement à la surface de l'eau et s'évaporer rapidement à la température de l'expérience. On étale alors cette solution sur l'eau, à l'aide d'une microseringue, en faisant éclater de petites gouttes à la surface. Après évaporation, on obtient une monocouche à la surface de l'eau. Si les molécules déposées sont insolubles dans l'eau, l'aire moléculaire est alors parfaitement connue.

Réalisation

Les expériences que nous avons réalisées avec les copolymères diblocs font appel à deux types de solvants d'étalement : soit un mélange diméthylsulfoxyde/chloroforme (DMSO/CHCl₃) 50/50 (en masse), soit un mélange eau/méthanol 50/50 (en masse). Pour les copolymères que nous étudions, la difficulté du choix du solvant (ou d'un mélange homogène de solvants) est renforcée par le caractère amphiphile du copolymère. En plus des trois critères donnés ci-dessus le solvant

doit être à la fois suffisamment polaire pour permettre la solvation de la chaîne polyelectrolyte et suffisamment hydrophobe pour solvater les parties PtBS.

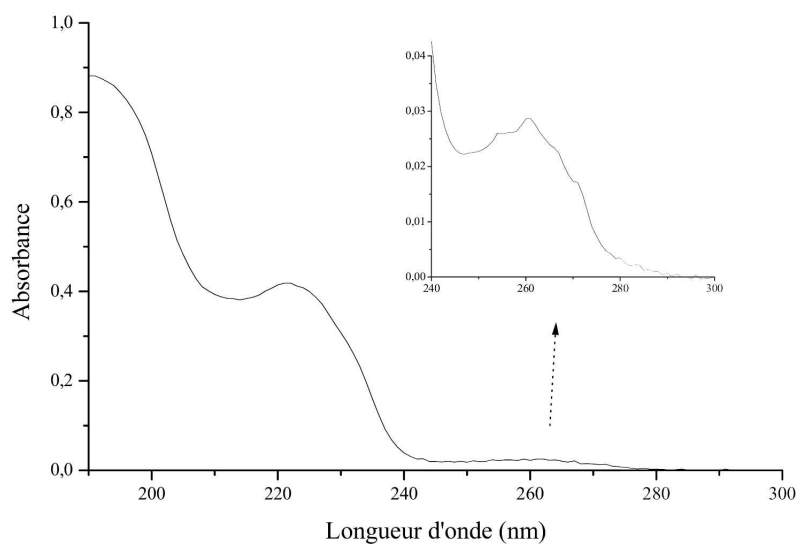
– Dépôt avec le mélange DMSO/ CHCl_3

Un bon choix de solvant est le DMSO car c'est un solvant polaire qui solubilise très bien le copolymère. Cependant, il a une densité élevée et s'étale peu : les gouttes déposées ont tendance à couler au fond de la cuve puis à se dissoudre lentement. L'ajout de chloroforme permet d'améliorer énormément l'étalement d'une monocouche et favorise l'évaporation du solvant. Nous avons alors utilisé un mélange 50/50 (en masse) de DMSO/ CHCl_3 . Nous avons vérifié a posteriori par des mesures d'absorption UV que le copolymère ne passe pas en quantité mesurable en solution. Nous reviendrons au paragraphe 2.3.1 sur cette hypothèse.

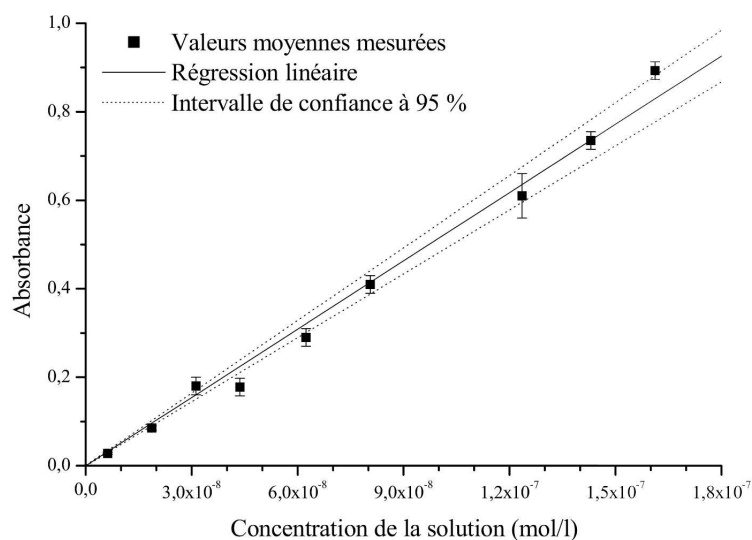
– Dépôt avec le mélange eau/méthanol

C'est en utilisant le mélange eau/méthanol 50/50 comme solvant d'étalement que nous avons mis en évidence le flambage de la monocouche présenté dans la deuxième partie de ce manuscrit. Le copolymère dibloc y est parfaitement soluble jusqu'à une concentration de l'ordre de 10 mg/g. Cependant, le mélange eau/méthanol est complètement soluble dans l'eau et n'est donc pas un "bon" solvant d'étalement. Toutefois il permet d'ancrer une fraction du copolymère déposé à l'interface. Le spectre d'adsorption UV d'un prélèvement d'eau présenté à la figure 2.1.a confirme la présence de copolymère dans la sous-phase. Les deux pics d'absorption à 225 et 265 nm sont en effet caractéristiques du PSSNa.

Nous avons cherché à estimer la quantité de copolymère restant à l'interface par différence entre la quantité déposée et la quantité de polymère présent dans la sous-phase (l'eau), celle-ci étant mesurée par absorption UV. Nous avons fait le choix de travailler avec le pic le plus intense à 225 nm afin d'avoir la meilleure sensibilité possible. Le pic d'absorption observé à 190 nm correspond à la présence de CO_2 dissout dans la solution et ne gêne pas la mesure sur le pic à 225 nm. Dans un premier temps, nous avons réalisé une courbe étalon, présentée sur la figure 2.1.b, de l'absorbance de solutions aqueuses de copolymère de concentrations connues. Dans la gamme de concentrations $10^{-8} - 1.6 \cdot 10^{-7}$ M, l'absorbance varie linéairement avec la concentration. Les barres d'erreur prennent en compte la dispersion des résultats et l'incertitude de mesure de l'absorbance de la solution qui est obtenue par soustraction de l'absorbance de l'eau à la même longueur d'onde. Dans un second temps, nous avons mesuré le spectre d'absorption d'un prélèvement d'eau effectué dans la sous-phase après étalement d'une monocouche et déterminé sa concentration en copolymère à l'aide de la courbe étalon. Nous avons ainsi mis en évidence que la majeure partie du copolymère (environ 90 %) passe en solution. La quantité de copolymère restée à l'interface est donc relativement faible et ne peut être déterminée avec précision. En particulier, de faibles variations dans la mesure de la concentration en solution induisent des fluctuations de plus de 50 % sur l'aire moléculaire calculée à l'interface. Les résultats que nous montrerons à l'aide de ce solvant d'étalement resteront donc qualitatifs, mais permettront d'avoir accès au comportement global des monocouches en particulier les variations de la pression de surface avec l'aire moléculaire (équations (1.22) et (1.23) du chapitre 1).



(a)



(b)

Figure 2.1 – (a) Mesure de l'absorbance UV d'une solution de copolymère 375/1730 dans l'eau à une concentration de $9 \cdot 10^{-8} M$. Les pics caractéristiques du copolymère sont situés à 225 et 265 nm. L'insert est un zoom sur le pic d'absorbance à 265 nm. (b) Courbe étalon de l'absorbance à 225 nm en fonction de la concentration en copolymère 375/1730 dans de l'eau pure. La courbe en trait plein correspond à la régression linéaire et les courbes en traits pointillés donnent un intervalle de confiance de 95% sur la mesure.

Au cours des expériences que nous allons présenter, nous étudierons les propriétés des monocouches suivant les conditions d'étalement de façon à déterminer l'influence de la présence de copolymère dans l'eau sous la monocouche.

2.1.2 Les cuves de Langmuir

Trois cuves de Langmuir différentes ont été utilisées pour les différentes expériences réalisées au cours de cette thèse. Deux d'entre elles ont été conçues et réalisées au laboratoire par Daniel Luzet afin de tenir compte des contraintes particulières liées aux expériences de diffusion de rayons X (cf. chapitre 4) et de microscopie à force atomique (cf. chapitre 6). La troisième est une cuve commerciale de marque Riegler&Kirstein que nous avons utilisée pour les expériences de microscopie.

Toutes les cuves sont construites sur les mêmes principes : les parois intérieures sont en Teflon afin de permettre un bon nettoyage de la cuve, le fond est généralement une plaque de cuivre, recouverte d'un film Teflon dans laquelle peut circuler de l'eau afin de thermostatier la cuve et les barrières en Teflon sont motorisées. L'utilisation d'un matériau hydrophobe et chimiquement inerte comme le Teflon dans la réalisation du cadre de la cuve permet également d'avoir un niveau d'eau supérieur au niveau des arêtes du bord de la cuve, ce qui est utile pour les études de diffusion de rayons X sous incidence rasante. La position et la vitesse de déplacement des barrières sont contrôlées électroniquement (Riegler&Kirstein). Ces cuves sont recouvertes d'un capot protecteur afin d'éviter que des poussières ne se déposent sur leur surface.

Précisons les particularités de ces trois cuves :

La cuve commerciale, de dimensions 6×27 cm, est équipée de deux barrières afin de permettre une compression symétrique du film et d'un puits en son centre pour réaliser des transferts sur substrat solide. Son rapport de compression (aire maximum/aire minimum) est de l'ordre de 10. Cette cuve a été utilisée pour les différentes expériences de microscopie. La cuve utilisée pour les expériences de diffusions de rayons X a, elle aussi, un rapport de compression de l'ordre de 10 mais possède des dimensions supérieures : 18×45 cm pour maximiser la surface éclairée par le faisceau X et ainsi l'intensité diffusée par la surface. La compression des molécules est assurée par le déplacement d'un ruban en Teflon. Les contraintes d'encombrement sous le microscope à force atomique nous ont conduit à modifier la forme des barrières et ainsi à ramener le facteur de compression de la cuve à 6.5.

Une fois la couche déposée à la surface, l'aire moléculaire accessible s est imposée par la distance entre les deux barrières (ou entre le bord de la cuve et la barrière, pour la cuve utilisée pour les expériences de diffusion).

Pour effectuer la mesure de pression de surface, ces cuves ont toutes été équipées, entre les deux barrières, de capteurs dont le principe de fonctionnement est décrit au paragraphe suivant.

2.1.3 Mesure de la pression de surface

On mesure la pression de surface des monocouches par la méthode de la lame de Wilhelmy. Cette méthode consiste à mesurer la force verticale qui s'exerce sur une lame verticale partielle-

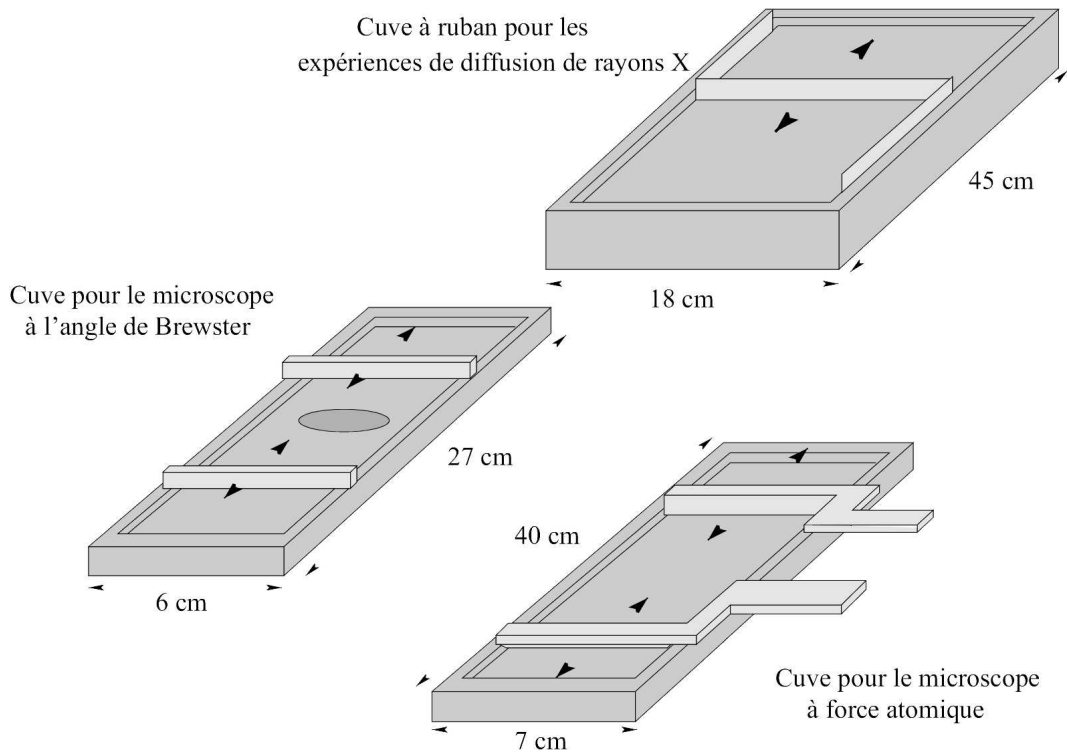


Figure 2.2 – Les cuves de Langmuir utilisées pour les différents types d'expériences.

ment immergée en présence d'un film de tensioactif à l'interface. Cette force se décompose entre trois composantes : le poids de la lame, la poussée d'Archimède et la tension superficielle. Elle s'écrit :

$$F = \rho_l e L l g - \rho_e e l h g + 2(e + l) \gamma \cos \theta \quad (2.1)$$

où ρ_l et ρ_e sont les densités respectives de la lame et de l'eau, e , l'épaisseur, l , la largeur, L , la hauteur totale et h la hauteur immergée de la lame. θ est l'angle de mouillage du liquide sur la lame (figure 2.3) et γ , la tension de surface.

Lorsqu'un film de tensioactifs est présent à l'interface, l'angle de mouillage θ et la tension de surface γ sont modifiés, ce qui change l'amplitude de la force F .

L'utilisation d'une lame complètement mouillante, une fine bandelette de papier filtre par exemple, permet de travailler à $\theta = 0$. Dans ce cas, la différence de force entre l'interface nue (de tension de surface γ_0) et l'interface recouverte d'un film (de tension de surface γ) s'écrit :

$$\Delta F = 2(e + l)(\gamma_0 - \gamma) = 2(e + l) \Pi \quad (2.2)$$

Moyennant une calibration adéquate (réglage du zéro et de la sensibilité), nous avons directement accès à la pression de surface Π de la monocouche. Cette méthode est valable tant que la

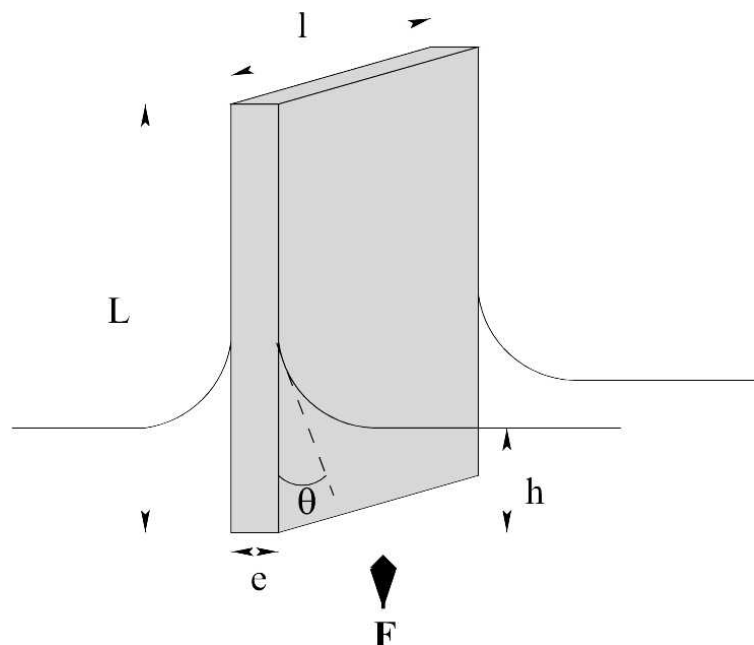


Figure 2.3 – Mesure de la tension de surface par la méthode de la lame de Wilhelmy. Les notations sont précisées dans le texte.

la lame reste verticale et l'angle de mouillage constant (h et θ constants). On peut ainsi réaliser des mesures de pression à l'interface eau/air avec une précision de l'ordre de 0.1-0.2 mN/m.

Périodiquement, on s'assure de la propreté de la cuve et de la calibration du capteur en réalisant des isothermes de compression d'un acide gras connu, par exemple l'acide béhénique. Cette isotherme à 23 °C est représentée sur la figure 2.4. Les positions des transitions de phase (L_2/L_2' et S/L_2') ainsi que la forme de l'isotherme lors de l'apparition de la phase L_2 sont autant de points sensibles à la présence d'impuretés sur l'interface.

L'asservissement de ce capteur se faisant via un maintien constant de la position verticale de la lame de papier filtre, il est légitime de se demander dans quelle mesure l'évaporation de l'eau perturbe les isothermes que nous avons réalisées. Nous avons ainsi estimé la variation de pression de surface à 0.05 mN/m pour une expérience d'une durée d'une heure dans une pièce à une température de 20 °C et au taux d'hygrométrie moyen de 60 %. Nous pourrions ainsi négliger les variations de pression dues à l'évaporation dans nos isothermes. Pour des expériences nécessitant une acquisition de la pression de surface sur des temps plus longs, nous limiterons l'évaporation de l'eau par la présence d'un couvercle étanche. On prendra aussi en compte une éventuelle dérive du capteur de pression pour les expériences d'une durée supérieure à 10 heures car les spécifications techniques des capteurs (de marque Riegler&Kirstein) indiquent une précision maximum de 1 mN/m sur 24 heures.

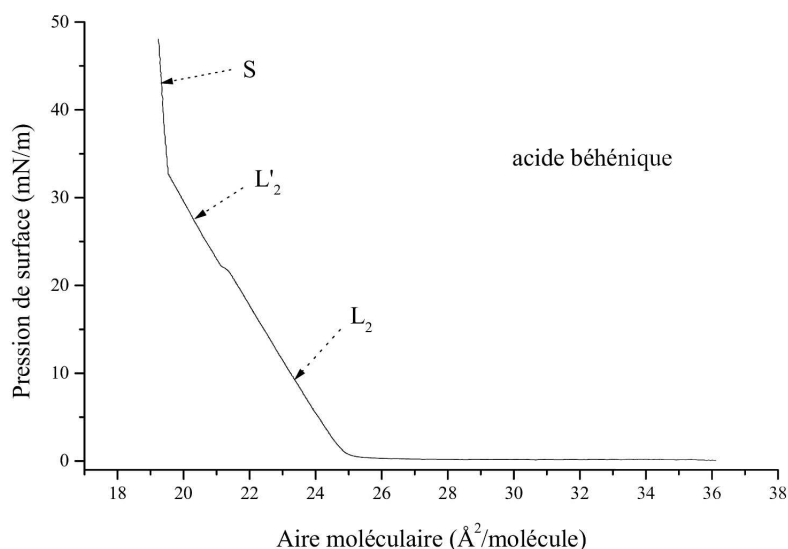


Figure 2.4 – Isotherme de l'acide béhénique réalisée à 23 °C. Les différentes phases sont indiquées sur l'isotherme.

2.2 Isothermes de compression du copolymère 375/1730

Dans cette partie, nous allons étudier les isothermes de compression $\Pi(s)$ du copolymère de plus grande taille : le 375/1730. Nous comparerons les résultats obtenus dans les deux conditions de solvant d'étalement (eau/méthanol et DMSO/ CHCl_3) aux résultats prédits par la littérature. Nous montrerons en particulier l'influence du solvant d'étalement sur l'allure de l'isotherme ou l'existence de phénomènes hors d'équilibre. Afin de faciliter la lecture de cette partie, les résultats obtenus sur de l'eau à différentes salinités sont présentés en annexe à la fin du manuscrit.

2.2.1 Isothermes de compression en DMSO/ CHCl_3

Description d'une isotherme

Étudions le comportement du copolymère 375/1730 étalé à l'interface à partir d'une solution DMSO/ CHCl_3 à $3 \cdot 10^{-6}$ M (concentration en polymère, soit 1.2 mg/g).

L'isotherme obtenue lors de la première compression est présentée à la figure 2.5. Notons tout d'abord que les aires moléculaires pour lesquelles on observe une pression de surface notable sont très élevées. Ainsi la pression de surface augmente à partir d'aires moléculaires très grandes ($> 40000 \text{ Å}^2/\text{molécule}$). Elle évolue sur une plage étendue d'aires moléculaires (entre 4000 et $40000 \text{ Å}^2/\text{molécule}$) soit un facteur de compression de l'ordre de 10. La monocouche collapse finalement vers $4000 \text{ Å}^2/\text{molécule}$. Ce comportement est assez inhabituel pour une couche de Langmuir car généralement la pression de surface n'évolue rapidement que pour de faibles variations de l'aire moléculaire (d'un facteur compris entre 2 et 4).

En tout premier lieu, il convient de se demander quelles sont les contributions respectives de chacun des blocs à l'augmentation des pression de surface lors de la compression de la monocouche et s'il y a prédominance d'un des blocs sur l'autre.

Discutons donc de l'importance des interactions entre les parties hydrophobes (PtBS) sur l'allure de l'isotherme de compression. Heger et Goedel [47], Prinz [48], Kumaki [49] ainsi que Vilanove et collaborateurs [50] ont étudié des monocouches de polymères hydrophobes à l'interface eau/air. Ils ont pu montrer que la pression de surface des monocouches n'évolue de façon mesurable que sur une plage réduite d'aires moléculaires (facteur de compression de l'ordre de 3). L'étude de Heger et Goedel porte sur des molécules de polyisoprène modifiées à une extrémité par une tête hydrophile de façon à assurer l'ancrage des molécules à l'interface. Ils ont mis en évidence que, pour des monocouches constituées de molécules comportant 538 maillons hydrophobes, il n'y a pas d'augmentation significative de la pression de surface pour des aires moléculaires supérieures à $300 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$. Prinz et Kumaki ont étudié des monocouches de polystyrène à l'interface eau/air. Les isothermes de compression et de décompression qu'ils ont obtenues sont irréversibles et montrent d'importantes variations de pression pour de faibles taux de compression (de l'ordre de 2 à 3). Ils ont aussi montré que l'aire moléculaire en-dessous de laquelle la pression de surface augmente, varie avec la taille du copolymère. Ainsi elle vaut $1000 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$ pour des polymères constitués de 323 monomères et $3000 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$ pour une chaîne de 4600 monomères.

Transposons ce dernier résultat au bloc PtBS (en supposant qu'il se comporte comme le polystyrène dans l'air), on s'attend à ce que les chaînes de PtBS n'interagissent que pour une aire moléculaire comprise entre 1000 et $3000 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$. Or l'isotherme présentée à la figure 2.5 montre que la monocouche collapse pour une aire moléculaire voisine de $4000 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$. L'effet des interactions entre les parties hydrophobes (PtBS) sur l'isotherme semble donc négligeable. L'isotherme mesurée doit donc être le reflet des interactions entre chaînes chargées et dans une moindre mesure des interactions interchaînes hydrophiles-hydrophobes.

Réversibilité

Nous avons réalisé par la suite une série de cycles de compression/décompression de la monocouche tout en restant toujours à une pression inférieure à la pression de collapse de façon à éviter tout passage partiel de la monocouche en solution et une perte irréversible de matériel car le copolymère est partiellement soluble dans l'eau. Les isothermes de compression/décompression obtenues lors de trois cycles successifs sont présentées à la figure 2.6. Dans un souci de clarté nous avons omis de représenter les décompressions des cycles deux et trois.

On constate en premier lieu que l'isotherme réalisée lors du premier cycle n'est pas réversible : les courbes de compression et de décompression ne se superposent pas contrairement à ce que l'on observe pour les isothermes d'amphiphiles classiques. Ceci pourrait traduire le fait que la monocouche n'est pas en équilibre au début de la réalisation de cette expérience. Par contre, il convient de noter que, après ce premier cycle, toutes les compressions suivantes se superposent. Cela signifie que, même si la monocouche n'est pas à l'équilibre, elle ne perd pas de molécules

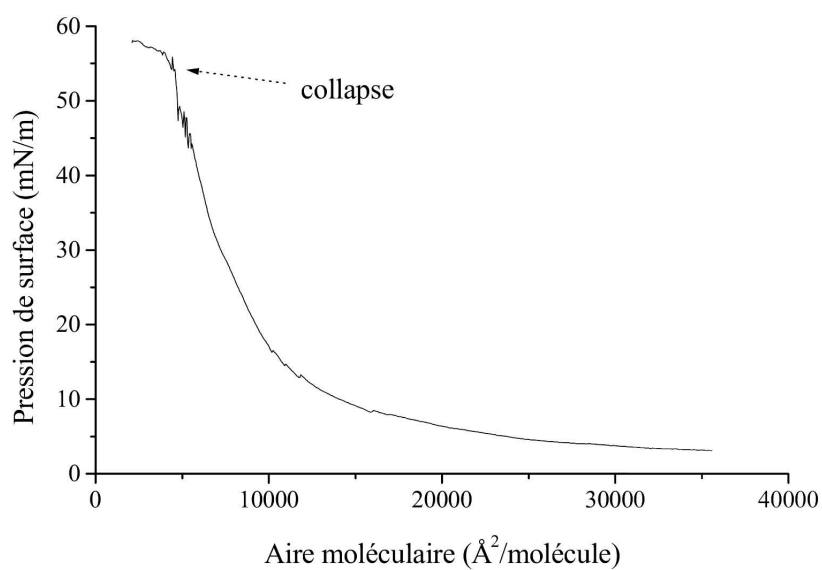


Figure 2.5 – Isotherme du copolymère 375/1730 sur de l'eau pure à 23 °C à partir d'une solution DMSO/ CHCl_3 .

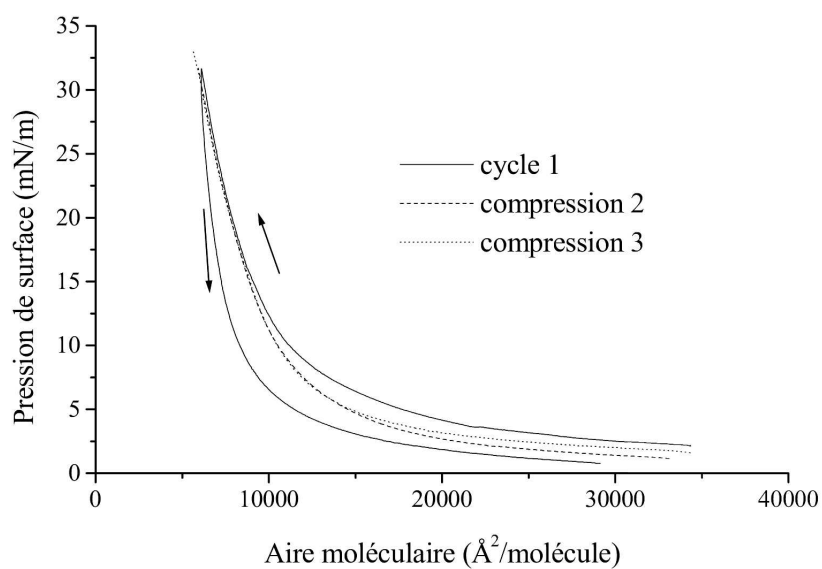


Figure 2.6 – Réalisation de plusieurs cycles de compression/décompression d'une monocouche copolymère 375/1730. Seul le premier cycle complet est représenté, ainsi que les compressions des cycles 2 et 3.

dans la sous-phase. En effet la perte de molécules dans l'eau est généralement irréversible et se traduit par un décalage des isothermes vers des aires moléculaires plus petites. Nous n'observons pas un tel décalage entre les différentes compressions mais plutôt une déformation de l'isotherme entre la première et la seconde compression.

Il est aussi intéressant de noter que l'irréversibilité de l'isotherme et la reproductibilité des cycles observée sont répétables et indépendantes de la façon de déposer la monocouche. Cette propriété sera utilisée dans les expériences de diffusion de rayons X présentées au chapitre 5. Dans la suite de ce chapitre, et sauf mention contraire, nous prendrons soin de réaliser un premier cycle compression/décompression avant chaque expérience afin de nous placer dans les conditions où l'isotherme de compression est reproductible.

Pour mieux comprendre ce qui se passe lorsque l'on comprime la monocouche, nous avons ensuite cherché à mesurer l'influence de la vitesse de compression sur l'allure de l'isotherme.

Phénomènes de relaxation

Intéressons-nous à l'influence de la vitesse de compression sur l'allure de la **deuxième** isotherme de compression (le premier cycle compression/décompression étant réalisé à la vitesse de $7 \text{ \AA}^2/\text{s}$). Deux isothermes réalisées à deux vitesses de compression différentes (7 et $14 \text{ \AA}^2/\text{s}$) sont présentées à la figure 2.7. On constate qu'elles sont semblables aux grandes aires moléculaires puis diffèrent notablement lorsque l'on diminue l'aire moléculaire, où, pour une même aire moléculaire, la pression mesurée est d'autant plus élevée que la vitesse de compression est grande. Ce phénomène s'explique par le fait que la monocouche n'est pas à l'équilibre : la compression est trop rapide pour permettre aux molécules présentes à l'interface d'atteindre leur conformation d'équilibre et plus la compression est rapide, moins les molécules ont le temps de se réorganiser.

Par ailleurs, lorsqu'on arrête la compression à une pression de surface assez élevée (supérieure à 10 mN/m) et qu'on laisse la monocouche évoluer au cours du temps, on constate une diminution importante de la pression de surface pendant plusieurs heures. Les molécules relaxent ainsi les contraintes qui leur ont été appliquées durant la compression. L'évolution de la pression de surface au cours du temps est reportée à la figure 2.8 pour deux monocouches de copolymère 375/1730 comprimées initialement à 23 et 40 mN/m . Nous remarquons que la relaxation de la monocouche se fait selon deux temps caractéristiques. Nous avons décrit chacune des deux courbes par une double exponentielle ($\Pi = \Pi_0 - Ae^{-t/\tau_1} - Be^{-t/\tau_2}$) pour déterminer τ_1 et τ_2 les deux temps de relaxation. On obtient alors : $\tau_1 = 370 \text{ s}$, $\tau_2 = 3700 \text{ s}$ pour une pression initiale de 23 mN/m et $\tau_1 = 260 \text{ s}$, $\tau_2 = 10500 \text{ s}$ pour une pression initiale de 40 mN/m . Le premier temps est donc de l'ordre de 10 minutes et le second temps long de l'ordre de 1 à 2 heures. La non réversibilité observée est aussi vraisemblablement due à cette relaxation : lors de la détente elle s'ajoute à la diminution de pression due à l'augmentation de l'aire disponible par molécule.

Etudions les origines possibles de ces deux temps de relaxation.

Envisageons l'adsorption de copolymère sur la lame de Wilhelmy. Supposons tout d'abord que cette adsorption modifie l'angle de mouillage de l'interface avec le papier filtre en faisant passer l'angle de mouillage de zéro (mouillage total) à la valeur θ . D'après l'équation (2.1) la

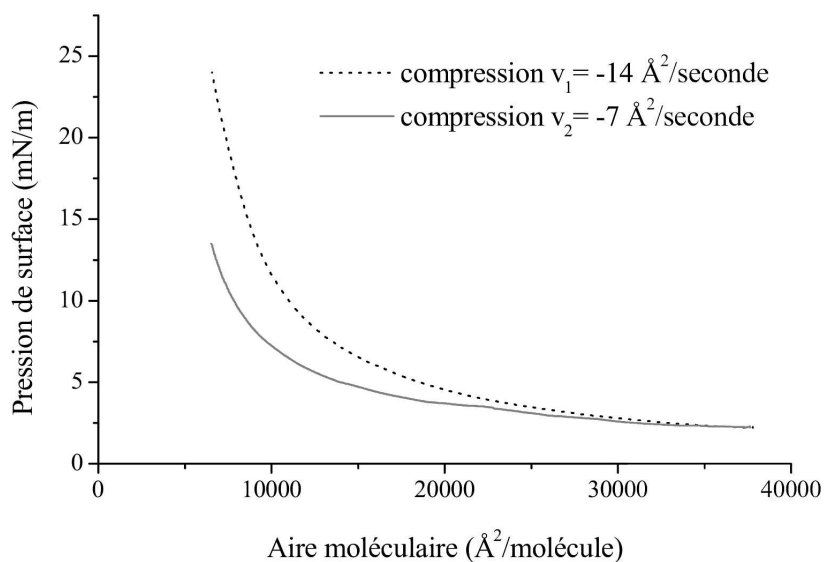


Figure 2.7 – Isothermes d'une monocouche de copolymère 375/1730 réalisées à deux vitesses de compression différentes.

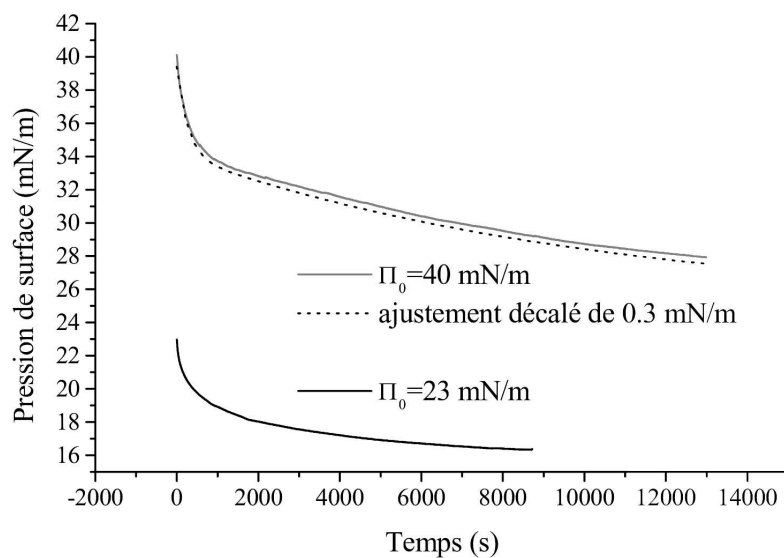


Figure 2.8 – Relaxation de la pression de surface mesurée après compression à deux pressions initiales différentes : 23 et 40 mN/m. L'ajustement de la relaxation selon deux temps caractéristiques a été décalé de 0.3 mN/m pour une meilleure lisibilité du graphique.

pression mesurée s'écrit alors $\Pi_{mes} = \Pi + \gamma(1 - \cos \theta)$. Cet effet n'est pas le bon car il conduit à une augmentation de la pression mesurée et non pas une diminution. Supposons maintenant l'adsorption de copolymère sur la lame de Wilhelmy sans modification de l'angle de mouillage avec l'interface. Une telle adsorption (réversible) conduit à diminuer la quantité de molécules présentes à l'interface et donc la pression de surface. Il est alors possible d'évaluer la quantité de molécules adsorbées sur le papier filtre en replongeant la lame dans de l'eau propre et en mesurant la tension de surface : s'il y a eu adsorption, les molécules doivent désorber sur l'eau pure et s'étaler sur la nouvelle interface, diminuant ainsi la tension de surface eau/air. Les différentes expériences que nous avons réalisées ne nous ont pas permis de mettre en évidence un tel phénomène ce qui semble légitime au vu des différences de surfaces entre le papier filtre et la surface de la cuve et donc cet effet doit être très réduit.

Un autre point qu'il convient d'évoquer ici est le fait qu'il pourrait rester du solvant qui ne s'est pas évaporé, prisonnier de la monocouche. En effet, si le chloroforme s'évapore très facilement de l'interface, il n'en est pas de même pour le DMSO. Le DMSO prisonnier de la monocouche pourrait alors en modifier localement l'organisation, en particulier les interactions entre chaînes neutres et les interactions entre chaînes chargées. Nous vérifierons cette hypothèse lors des expériences réalisées à partir d'un dépôt en solution eau/méthanol.

Une explication également plausible à cette diminution de pression est une réorganisation de la monocouche qui se reconstruit pour mieux répartir les contraintes qui lui ont été appliquées lors de la compression. Aux grandes aires moléculaires, il est possible que des portions de chaîne viennent s'adsorber à l'interface comme c'est le cas pour les homopolymères de polystyrène sulfonate qui s'adsorbent ainsi spontanément à l'interface eau/air [1] pour des concentrations en solution supérieures à 0.25 mg/g. Sous l'effet de la compression de la monocouche les chaînes se réarrangent pour gagner une configuration de type brosse ; on peut alors envisager une désorption rapide des segments de chaîne polyelectrolyte adsorbés à l'interface puis que les chaînes mettent beaucoup de temps pour gagner une conformation de brosse, ce qui expliquerait alors ces deux temps de relaxation.

Il semble par contre peu aisé d'expliquer quantitativement l'origine de ces deux temps de relaxation de la monocouche. Par contre comme le second temps de relaxation est très grand (de l'ordre de 1 à 2 heures) et très différent du premier, il est tout à fait possible d'envisager l'étude de la monocouche après cette première mise à l'équilibre.

Isothermes en quasi-équilibre

Nous avons utilisé deux méthodes pour essayer de parvenir à la compression d'une monocouche à l'équilibre. La première solution est de diminuer au maximum la vitesse de compression de la monocouche. Celle-ci ne peut être réduite indéfiniment à cause de différentes contraintes mécaniques inhérentes aux cuves de Langmuir utilisées : entraînement des barrières, démultiplication, régulation de la vitesse. Nous avons ainsi réalisé des isothermes à vitesse lente pour un temps total de compression de 15 heures. La deuxième solution est la réalisation d'une isotherme point par point où, entre chaque point, on comprime la monocouche normalement (à une vitesse

de compression de $7 \text{ \AA}^2/\text{s}$) et on la laisse s'équilibrer pendant un temps de l'ordre de 20 minutes. Ce temps de mise à l'équilibre est plus grand que le premier temps de relaxation mesuré et on peut espérer que la monocouche atteint ainsi un état de quasi-équilibre. Nous avons réalisé ces deux types d'expériences à partir d'une monocouche ayant déjà subi une compression de façon à se placer dans des conditions où les cycles sont reproductibles. Ces deux expériences ont été réalisées à la suite avec le même dépôt initial de façon à bien pouvoir les comparer.

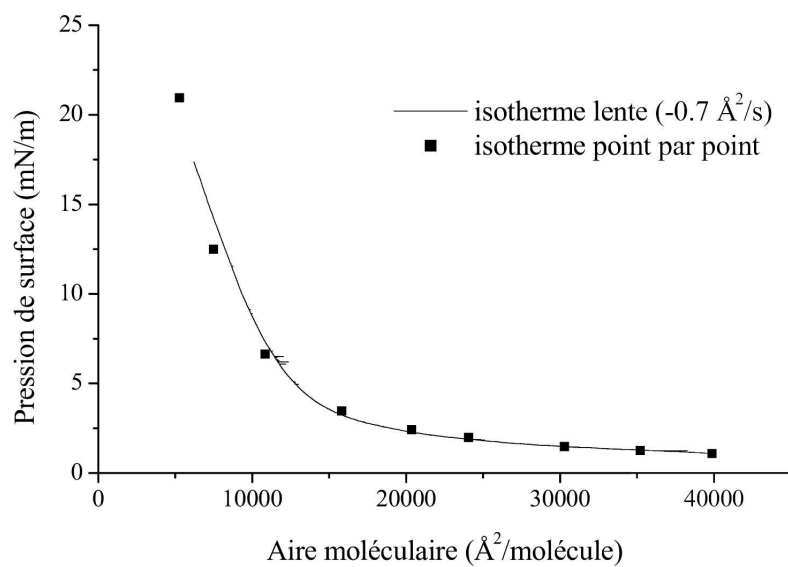
Comme on peut le constater sur la figure 2.9, les deux courbes se superposent quasi parfaitement. Par contre, si l'on étudie mieux l'isotherme $\Pi(t)$ qui a servi à construire la courbe point par point de la figure 2.9, on peut constater que le phénomène de relaxation n'apparaît qu'au-delà d'une certaine pression. On peut aussi discuter de ce phénomène en termes d'aire minimale en-deçà de laquelle a lieu un réarrangement de la monocouche à cause des interactions électrostatiques. En effet, Muller et collaborateurs [51] ont étudié la distribution des contre-ions dans des micelles sphériques de copolymères de PtBS/PSSNa. Comme cela était prédit par Manning, ils ont montré que la distribution des contre-ions autour de la chaîne est peu étendue. Ainsi, 70 % des contre-ions d'une chaîne sont inclus dans un rayon de 6 nm autour de son squelette. Le phénomène de relaxation que l'on observe dans les monocouches apparaît pour des aires moléculaires inférieures à 10000 \AA^2 . Supposons chaque chaîne disposée perpendiculairement à l'interface : pour de telles aires moléculaires, la distance inter-chaîne est de l'ordre de 11 nm. Il est donc possible que les interactions entre nuages de contre-ions prennent de l'importance au sein de la monocouche et que la réorganisation rapide des contre-ions soit à la source d'une relaxation des contraintes. On peut alors envisager qu'en-deçà d'une certaine aire moléculaire (ou au-delà d'une certaine pression de surface), la brosse de polyélectrolyte adopte une nouvelle conformation d'équilibre. Récemment, Csajka et collaborateurs [4] ont prédit l'existence d'un tel régime qu'ils ont appelé brosse "collapsée". Nous jaugerons de son adéquation avec nos observations dans le paragraphe suivant.

Comparaison avec les prédictions théoriques

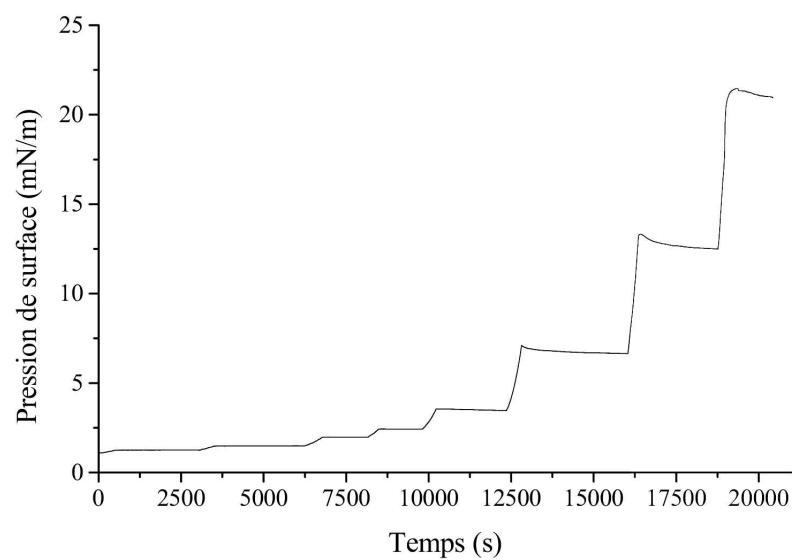
Régime osmotique

Le dépôt de copolymère à l'interface eau/air par l'intermédiaire du mélange d'étalement DMSO/ CHCl_3 est le moyen idéal de former et d'étudier une brosse de copolymère. Les principaux avantages sont que l'on peut contrôler très précisément la quantité de copolymère présent à l'interface, et que le copolymère ne passe pas en solution. Dès lors, il devient possible d'étudier les différents régimes de la couche polyélectrolyte en étudiant les isothermes de compression de la monocouche.

Maintenant que nous disposons d'isothermes où la monocouche est en quasi-équilibre, on peut se demander si la pression de surface mesurée suit les prédictions théoriques d'une brosse de polyélectrolyte qui ont été calculées au chapitre précédent. Rappelons que, pour une brosse dans le régime osmotique, la pression de surface Π est proportionnelle à σ la densité de chaînes présentes à l'interface. Pour mieux se rendre compte des changements de régime possibles lors des compressions de la monocouche, nous allons tracer celles-ci selon une échelle logarithmique.



(a)



(b)

Figure 2.9 – (a) Représentation des deux expériences d'isothermes en quasi-équilibre : une compression lente et une compression relevée point par point. (b) Isotherme $\Pi(t)$ ayant servi à la construction de la courbe point par point.

La figure 2.10 (a) montre les résultats obtenus lors des expériences de quasi-équilibre et la figure 2.10 (b) reporte la pression de surface en fonction de la densité de chaînes dans le cas d'isothermes réalisées à des vitesses normales (vitesse de compression $7 \text{ Å}^2/\text{s}$).

Les courbes en gris sur la figure 2.10 montrent l'incertitude sur la mesure de pression de surface et son importance sur la valeur de la pente locale aux grandes aires moléculaires (petites pressions). Dès lors, il convient d'apporter un soin tout particulier à l'homogénéité des dépôts car il n'est pas rare de retrouver des décalages en pression de l'ordre de 0.3 mN/m entre deux dépôts différents réalisés avec la même solution initiale et la même quantité déposée. Les courbes présentées sont donc le résultat d'un grand nombre d'expériences afin de déterminer avec le plus de précision possible une isotherme représentative de la majorité des résultats obtenus.

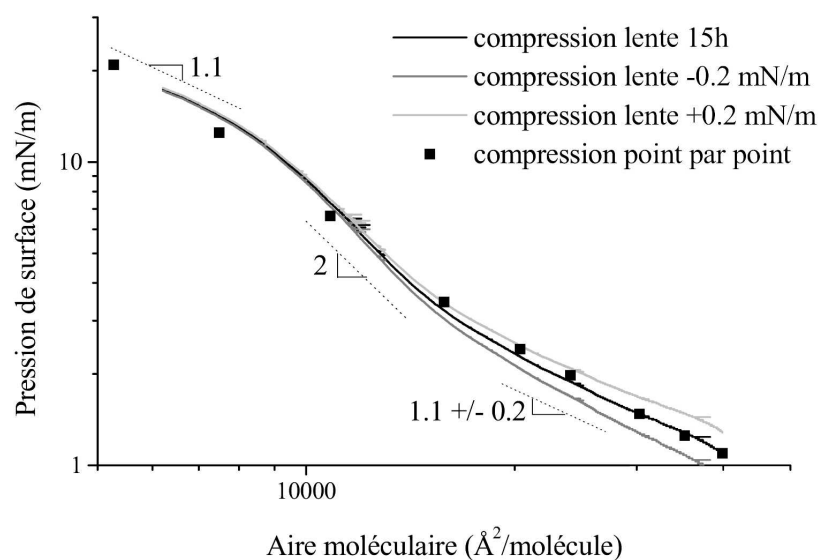
Comme nous pouvons le constater la loi de variation de la pression de surface Π avec l'aire moléculaire s est complexe. Nous avons ainsi pu mettre en évidence trois régions dans l'isotherme de compression du copolymère : aux grandes aires moléculaires la monocouche semble suivre correctement le régime de brosse osmotique pour lequel Π varie comme s^{-1} , pour des pressions intermédiaires entre 5 et 15 mN/m , on retrouve plutôt une dépendance en s^{-2} alors qu'aux hautes pressions ($\Pi > 15 \text{ mN/m}$) on retrouve une pente égale à 1.

Dans un premier temps nous pouvons étudier le comportement de l'isotherme aux grandes aires moléculaires où la pression semble suivre de façon satisfaisante le régime de brosse osmotique. A partir de la relation $\Pi = f N k_B T / s$ (équation (1.22)), on peut alors déterminer le taux de charge effectif f du copolymère. Des différentes expériences que nous avons réalisées, nous avons obtenu une valeur de f comprise entre 0.06 et 0.12. Le copolymère 375/1730 étant sulfoné à 90%, cette valeur est plus faible que la valeur de f que l'on attend à partir de la théorie de Manning, 0.3, mais elle est en bon accord avec les résultats de Prinz et collaborateurs [43], qui ont obtenu une valeur similaire, $f = 0.14$, sur un copolymère de poly(styrène)/poly(vinyl)pyridine quaternisée.

Malgré cela il est possible de mettre très clairement en évidence tant sur les courbes en quasi-équilibre que sur les isothermes réalisées à vitesse rapide la présence d'un changement de régime pour une aire moléculaire de l'ordre de $15000 \text{ Å}^2/\text{molécule}$, changement qui n'a pas été observé par Prinz et collaborateurs. Ce changement de régime apparaît pour des pressions de surfaces ($3\text{-}4 \text{ mN/m}$) très largement inférieures aux pressions à partir desquelles il est possible d'observer la relaxation de la pression de surface ($\sim 10 \text{ mN/m}$). Par contre on peut noter que l'existence de la troisième partie de l'isotherme dépend de la vitesse de compression et n'apparaît que lorsque la monocouche est comprimée lentement. De plus la pression de surface à partir de laquelle on peut observer ce troisième régime correspond parfaitement à la pression où le phénomène de relaxation de la monocouche commence à être observable.

Une première explication possible à cette déviation observée des isothermes par rapport aux prédictions théoriques est l'adsorption de copolymère sur le papier filtre lors de la compression. Comme nous l'avons vu précédemment le passage d'un angle de mouillage nul à un angle de mouillage θ s'accompagne d'une augmentation de la pression de surface mesurée de $\gamma(1 - \cos \theta)$. Cependant nous n'avons pas observé, après la compression, de désorption sur de l'eau pure.

On peut aussi envisager le fait que ces variations sur l'isotherme soient réellement liées à un changement de phase au sein de la brosse de polyélectrolyte en particulier à la transition brosse



(a) Isothermes de compression en quasi-équilibre.

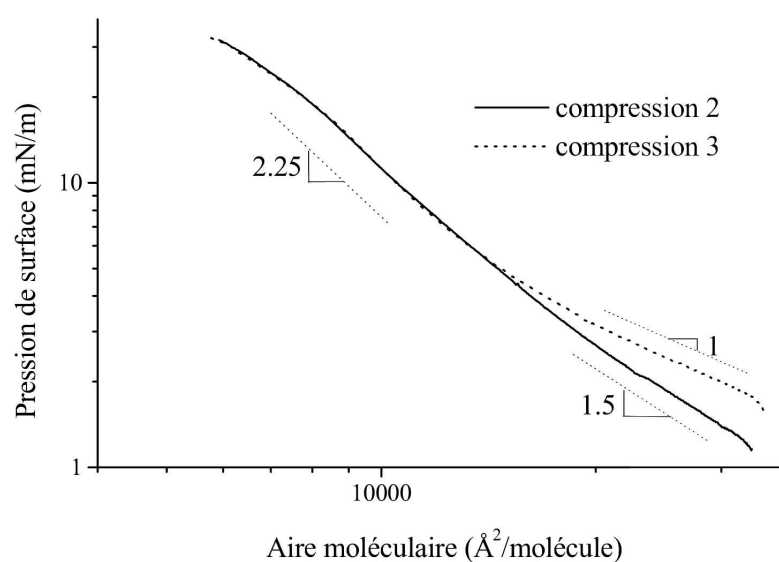
(b) Isothermes de compression enregistrées à la vitesse de $7 \text{ Å}^2/\text{s}$.

Figure 2.10 – (a) Isothermes de compression en échelles logarithmiques obtenues en quasi-équilibre. La durée totale de la compression lente est de 15 heures. Les courbes en gris représentent l'incertitude de mesure sur la pression de surface. (b) Isothermes en échelles logarithmiques des compressions 2 et 3 de la série de cycles de la figure 2.6. Les lignes en traits pointillés sont des guides pour les yeux et indiquent les pentes locales des différentes courbes.

osmotique/brosse “collapsée” décrite par Csajka et collaborateurs [4]. Une autre hypothèse, pour décrire ce régime de pression de surface où Π varie comme s^{-2} , est d’envisager l’existence de solvant résiduel au sein de la monocouche, modifiant les interactions entre chaînes hydrophobes.

Etudions dans un premier temps, l’hypothèse d’une transition de phase entre le régime de brosse osmotique et le régime de brosse “collapsée”.

Régime de brosse “collapsée”

Dans ce nouveau régime, l’équilibre de la brosse de polymère n’est plus donnée par la compétition entre la pression osmotique des contre-ions et l’énergie élastique des chaînes, mais par l’équilibre entre les répulsions stériques ions/monomères et une force attractive de type Debye-Hückel due aux corrélations électrostatiques au sein de la brosse. Cette transition de phase apparaît pour une aire moléculaire s telle que :

$$s^{-1} \sim a v_2^{-2} l_B^3 f^{7/2} e^{(1-f^2 l_B^3/v_2)} \quad (2.3)$$

où a est la longueur de Kuhn du polymère, v_2 un second coefficient du viriel décrivant les répulsions stériques entre particules, l_B la longueur de Bjerrum et f la fraction de monomères chargés. Classiquement $a = 2.5 \text{ \AA}$, $l_B = 7 \text{ \AA}$, $f = 0.3$ et v_2 peut être estimé à 500 \AA^3 [4]. On obtient alors $s \sim 7500 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$. Cette expression est très sensible à la valeur de f et la valeur obtenue n’est pas très éloignée de l’aire pour laquelle il nous est possible d’observer un changement de régime dans la mesure de la pression de surface ($12000 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$).

A partir de l’expression de l’énergie libre de la brosse décrite par Csajka et collaborateurs nous pouvons calculer la pression de surface d’une telle monocouche. En régime de brosse osmotique la pression de surface peut s’écrire :

$$\Pi = f N k_B T / s \quad (2.4)$$

En régime de “brosse collapsée” l’épaisseur h de la brosse s’écrit :

$$h = \frac{N (1+f)^4 v_2^2}{s f^3 l_B^3} \quad (2.5)$$

Deux termes contribuent à la pression de surface : la pression osmotique des ions et l’élasticité. Les termes de Debye et de van der Waals ne contribuent pas. Les termes d’énergie libre surfacique intervenant dans l’expression de la pression de surface sont donc \mathcal{F}_{os} et \mathcal{F}_{st} , définis par :

$$\mathcal{F}_{os} = \frac{f N k_B T}{s} \log(N f / s h) \quad \mathcal{F}_{st} = \frac{3 h^2}{2 N a^2 s} \quad (2.6)$$

La pression de surface, définie par $-\frac{\partial(\mathcal{F}_s)}{\partial s}$, s’écrit alors :

$$\Pi = \frac{f N k_B T}{s} + 3 \frac{N k_B T}{a^2 s^3} \left[\frac{9(1+f)^4 v_2^2}{4 \pi f^3 l_B^3} \right]^2 \quad (2.7)$$

Déterminons alors s’il est possible de rendre compte des changements de pression que nous observons à l’aide de ce modèle. La figure 2.11 montre une isotherme de compression lente du

copolymère (en trait plein). L'ajustement des valeurs de pression a été réalisé à l'aide de l'expression 2.4 pour les grandes aires moléculaires ($\Pi < 2.5$ mN/m) et à l'aide de l'expression 2.7 pour la suite de la compression. Nous avons volontairement limité l'étude aux pressions inférieures à 10 mN/m de façon à ne pas prendre en compte le troisième régime apparent.

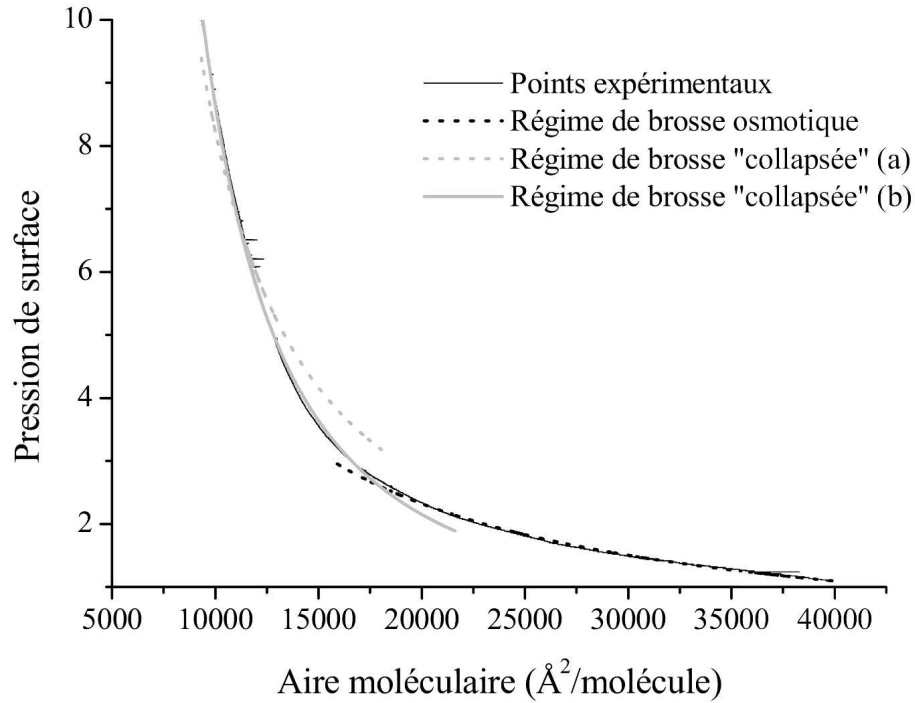


Figure 2.11 – Isotherme de compression lente du copolymère 375/1730 (en trait plein) et les ajustements des différents régimes de brosse (en pointillés). Le régime de brosse osmotique se trouve aux grandes aires moléculaires. Les ajustements en régime de brosse “collapsée” correspondent à : (a) v_2 seul paramètre ajustable et f fixé par le régime de brosse osmotique, on obtient $v_2 = 17.5 \text{ Å}^3$, (b) v_2 et f sont deux paramètres ajustables, on obtient $v_2 = 6.6 \text{ Å}^3$ et $f = 0.043$.

Dans un premier temps, nous avons calculé la valeur de taux de charge du copolymère f à partir du régime de brosse osmotique. On obtient alors $f = 0.067$. Nous avons ensuite calculé la pression dans le régime de brosse “collapsée” de deux façon différentes selon que l’on considère ensuite f comme un paramètre ajustable ou non. Pour les calculs, nous avons choisi les valeurs suivantes des différents paramètres : $a = 2.5 \text{ Å}^2$, $N = 1730$, $l_B = 7 \text{ Å}$.

Choisissons comme unique paramètre ajustable v_2 le coefficient du viriel dont on ne connaît pas la valeur précise. Le résultat du calcul est porté sur la figure 2.11 sous le nom de brosse

“collapsée” (a). La portion d’isotherme de pression de surface ainsi calculée permet de rendre compte globalement de l’isotherme mais pas de façon satisfaisante. On obtient alors $v_2 = 17.5 \text{ \AA}^3$.

L’expression 2.7 variant très rapidement avec f , nous avons choisi dans un second temps de conserver f en tant que paramètre ajustable. Le résultat du calcul est porté sur la figure 2.11 sous le nom de brosse “collapsée” (b). Comme on peut le constater l’accord est très nettement meilleur dans ces conditions. L’ajustement nous donne les valeurs suivantes : $f = 0.043$ et $v_2 = 6.6 \text{ \AA}^3$.

Discutons des valeurs obtenues pour v_2 . Ces valeurs sont compatibles avec la condition d’existence du régime de brosse “collapsée” : $v_2/l_B^3 < f$. Ce paramètre décrit les interactions de volume exclu pour les monomères et les contre-ions. Pour les contre-ions, il est relié au rayon ionique r par : $v_2 = 4\pi r^3/3$. On obtient alors $r \sim 1.5 \text{ \AA}$. Cette valeur est beaucoup plus faible que la distance minimale d’approche des contre-ions du coeur d’une chaîne polyélectrolyte déterminée par Muller et collaborateurs [51] et estimée à 6 \AA . Toutefois, v_2 tel qu’il est décrit par Csajka et collaborateurs [4] est avant tout un paramètre effectif pour rendre compte des interactions de volume exclu monomère/monomère, ion/ion et monomère/ion et son expression exacte n’est pas déterminée.

L’utilisation du modèle de Csajka et collaborateurs pour décrire ce régime particulier de pression de surface est donc raisonnable et conduit à des valeurs plausibles des paramètres décrivant la brosse de copolymères.

Solvant résiduel

Une autre hypothèse pour décrire ce régime de pression de surface où Π varie comme s^{-2} , est d’envisager l’existence d’interactions entre chaînes hydrophobes de PtBS que nous avons jusqu’à présent négligées.

En effet il est possible qu’après le dépôt de la monocouche, le DMSO reste prisonnier des chaînes de PtBS qui vont se trouver gonflées par le solvant. Envisageons que les chaînes de PtBS passent d’un mauvais solvant (l’air) à un bon solvant (le DMSO). Le rayon de Flory de telles chaînes passe de $R = aN^{1/3}$ à $R = aN^{3/5}$ et l’aire moléculaire occupée par la chaîne de PtBS de 375 monomères augmente de 1000 à 24000 \AA^2 . Il ne peut donc être exclu que les chaînes de PtBS interagissent à partir d’une aire de 12000 \AA^2 /molécule. De plus, il a été montré que, pour des brosses de polymères neutres en bon solvant, la pression de surface varie comme $\Pi \sim Ns^{-11/6}$ ou $\Pi \sim Ns^{-5/3}$ (suivant le modèle théorique utilisé [52]). Ce terme de pression de surface s’ajoute au terme de pression dû aux chaînes chargées et peut devenir prédominant. Or la pression de surface suit exactement ce type de variation, ce qui semble confirmer cette hypothèse. Currie et collaborateurs [52] ont réalisé un calcul de champ autocohérent pour déterminer numériquement la valeur de la pression de surface d’une brosse de polymère neutre en bon solvant et en solvant theta. Ils ont ainsi montré que la pression de surface d’une brosse composée de chaînes de 700 monomères de taille 3.5 \AA est supérieure à 1 mN/m à des aires moléculaires inférieures à 10000 et 3000 \AA^2 /molécules pour respectivement un bon solvant et un solvant theta. Pour une chaîne plus courte de 375 monomères on obtient 5000 et 1500 \AA^2 /molécule. Cette valeur est plus faible que l’aire pour laquelle l’écart de pression avec le régime de brosse osmotique est supérieur à 1 mN/m : 12000 \AA^2 /molécule et n’explique que partiellement l’augmentation de pression observée.

Toutefois, l'écart observé en aires moléculaires peut être dû à un passage en solution de copolymère lors du dépôt de la monocouche ou à des hétérogénéités de la monocouche (présence de blocs de copolymère mal dissous). Les quantités de copolymère passant en solution seraient alors suffisamment faibles pour ne pas être détectées par absorption UV.

Nous reviendrons sur ce point dans la description des isothermes réalisées pour des monocouches déposées à partir d'une solution eau/méthanol. Le méthanol étant très soluble dans l'eau nous pourrions alors observer des isothermes non perturbées par la présence de solvant résiduel au sein de la monocouche.

Dans cette étude du copolymère 375/1730 nous avons pu mettre en évidence le régime de brosse osmotique d'une couche de polyélectrolytes ancrée à l'interface eau/air. Nous avons aussi observé un phénomène de relaxation de la monocouche qui peut être dû à une réorganisation de la monocouche à haute pression. Les isothermes présentent, à basse aire moléculaire, une déviation au régime de brosse osmotique qui peut s'interpréter soit par une transition vers un régime de brosse collapsée, soit par l'existence de solvant résiduel au sein de la monocouche. Pour tester cette hypothèse, passons maintenant à l'étude des isothermes de monocouches de copolymère 375/1730 déposées à partir d'une solution eau/méthanol.

2.2.2 Isothermes de compression en eau/méthanol

Régime de brosse osmotique

Dans un premier temps, nous allons comparer les isothermes de compression obtenues à partir d'une solution en eau/méthanol avec celles obtenues à partir d'une solution DMSO/ CHCl_3 . La figure 2.12 montre une isotherme obtenue à partir du dépôt de 500 μl d'une solution eau/méthanol à la concentration de $2 \cdot 10^{-5}$ M (0.8 mg/g). L'axe des abscisses indique l'aire disponible par molécule dans l'hypothèse où toutes ces molécules seraient restées à l'interface. Nous avons remis cette courbe à l'échelle par recalage visuel pour qu'elle soit comparable à celle obtenue dans le cas où le solvant d'étalement est le mélange DMSO/ CHCl_3 . Il faut alors multiplier l'aire moléculaire par 400 ce qui montre qu'il reste moins de 1% de copolymère à l'interface après dépôt. Cependant, une étude détaillée montre que ces isothermes sont parfaitement reproductibles quelle que soit la concentration de la solution utilisée. Seul un changement de taille des gouttes (dû à un changement de seringue) lors du dépôt influe sur la quantité de copolymère restant à l'interface, de petites gouttes permettant de déposer plus de molécules à la surface.

Étudions maintenant l'allure des isothermes. La figure 2.13 présente deux expériences réalisées sur de l'eau pure dans des conditions complètement différentes : cuves, seringue, capteurs, et concentrations des solutions. Seul le temps de réalisation de l'isotherme (45 minutes) et donc la vitesse de compression sont identiques dans les deux cas.

Comme on peut le remarquer, les deux isothermes sont très semblables. On peut noter un décalage en aire entre les deux isothermes qui est très vraisemblablement dû à la façon dont ont été réalisés les dépôts : une plus grande quantité de copolymère est passée en solution pour la courbe noire. Contrairement aux isothermes réalisées à partir d'une solution de DMSO/ CHCl_3 (cf. figure 2.10), on n'observe de changement de pente que pour des pressions de surface élevées (supérieures

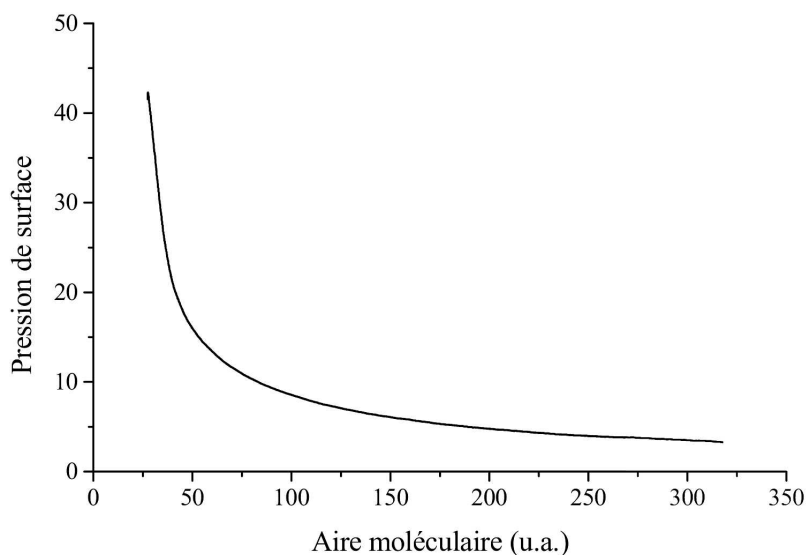


Figure 2.12 – Isotherme du copolymère 375/1730 déposé à partir d'une solution eau/méthanol. L'axe des abscisses représente l'aire moléculaire en $\text{\AA}^2/\text{molécule}$ en supposant que tout le copolymère reste à l'interface.

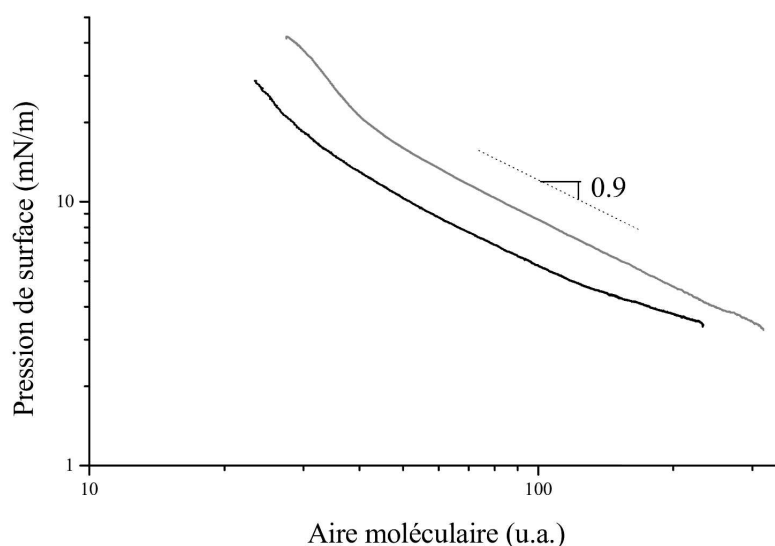


Figure 2.13 – Deux isothermes, représentées en échelles logarithmiques, du copolymère 375/1730 déposé sur de l'eau pure à partir d'une solution eau/méthanol. Ces isothermes ont été réalisées dans des conditions différentes : en noir la concentration de la solution déposée sur la cuve AFM est de $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, en gris la concentration de la solution déposée sur la cuve de comportant un puits est de $1.2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

à 20-25 mN/m), en fin de compression. Le fait le plus intéressant est que la pente de ces isothermes est de l'ordre de 0.9 et donc très proche de la valeur théorique, égale à 1, établie pour une brosse de polyélectrolytes. Au cours de la compression, lorsque l'on observe la monocouche au moyen du microscope, nous pouvons observer l'apparition du flambage pour une pression de surface de l'ordre de 10 mN/m, sans que l'isotherme ne s'en trouve affectée. Nous reviendrons sur l'étude complète de ce phénomène dans la seconde partie du manuscrit.

Nos isothermes montrent aussi que la stabilité de la monocouche reste identique à celle observée dans le cas DMSO/CHCl₃ : les isothermes présentent les mêmes phénomènes de relaxation de la pression de surface et de non réversibilité (compression/décompression).

Quelles explications pouvons nous donner pour rendre compte de l'écart entre les isothermes obtenues de solutions DMSO/CHCl₃ et celles réalisées à partir de solutions eau/méthanol ?

Reprenons l'hypothèse selon laquelle, lors de sa compression, la monocouche étalée à partir d'un mélange DMSO/CHCl₃ subit une transition de phase entre une brosse osmotique et une brosse "collapsée". L'absence de transition dans le cas d'un dépôt à partir d'une solution eau/méthanol pourrait provenir des interactions entre la brosse de polyélectrolyte et le copolymère présent dans la sous-phase. Pour confirmer cette hypothèse nous avons déposé une monocouche à partir d'une solution DMSO/CHCl₃ sur de l'eau contenant déjà du copolymère (à une concentration de 10⁻⁷ M), puis nous avons comprimé la monocouche. La figure 2.14 présente ainsi l'isotherme de compression du copolymère 375/1730 déposé en solution DMSO/CHCl₃ sur de l'eau contenant le copolymère. Afin de pouvoir comparer cette isotherme à celle obtenue à partir d'un mélange eau/méthanol, nous nous sommes assurés de conserver la même quantité de copolymère dans l'eau et la même vitesse de compression.

Cette isotherme est identique à une isotherme réalisée à partir d'un dépôt en DMSO/CHCl₃ sans copolymère dans la sous-phase. L'addition de copolymère dans la sous-phase ne modifie pas l'isotherme et n'est donc pas à l'origine du changement de comportement de l'isotherme. Un autre type d'expérience peut alors confirmer ce résultat. Réalisons une isotherme de compression d'une monocouche étalée à partir d'une solution eau/méthanol, puis renouvelons l'opération après avoir rincé la sous-phase de la cuve. L'opération de rinçage est réalisée suivant le schéma présenté à la figure 2.15.a en maintenant le niveau d'eau constant. Après avoir rincé la cuve avec dix fois son volume d'eau, on vérifie par absorption UV qu'il ne reste plus de copolymère dans la sous-phase.

L'isotherme de compression présentée à la figure 2.15.b montre que pour des pressions de surface inférieures à 10 mN/m la pression de surface suit une dépendance en $\Pi \propto s^{-1}$. Pour de fortes compressions, la pression de surface varie plus rapidement que cette loi de variation. Il faut toutefois conserver à l'esprit que cette isotherme n'est pas réalisée en quasi-équilibre et que, au-delà de 10 mN/m la pression de surface relaxe dès l'on arrête la compression. Bien que nous étudions le même domaine de pressions de surface que pour les isothermes réalisées sur des monocouches déposées à partir d'une solution DMSO/CHCl₃, nous n'avons pas observé le régime où $\Pi \propto s^{-2}$.

Ce résultat confirme donc l'hypothèse selon laquelle il reste du solvant au sein de la monocouche après un dépôt à partir d'une solution DMSO/CHCl₃. Le solvant résiduel contribue très certainement au gonflement des chaînes hydrophobes ce qui empêche l'observation correcte du ré-

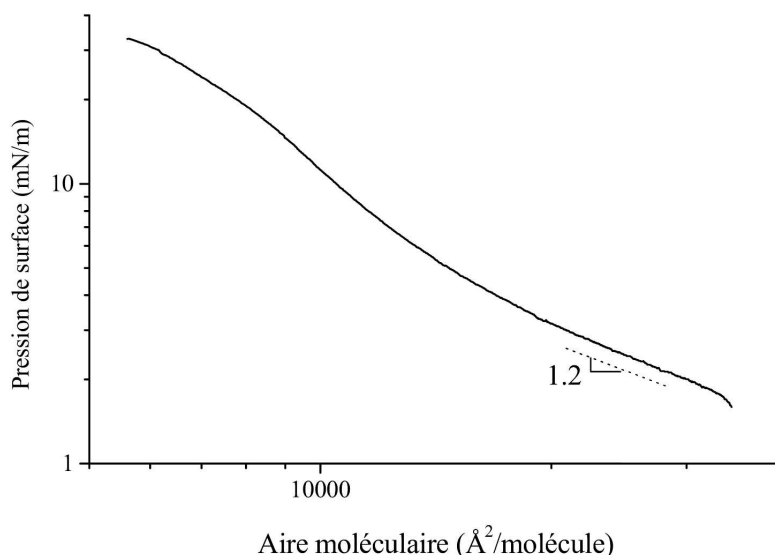
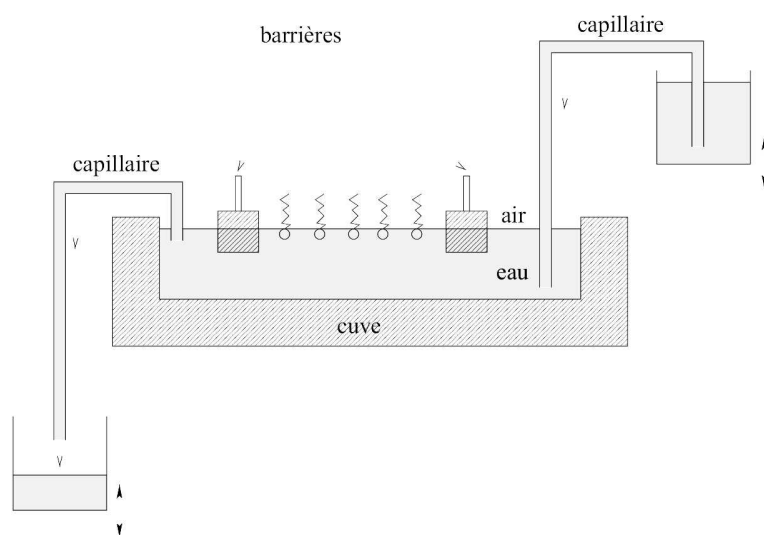


Figure 2.14 – Isotherme du copolymère 375/1730 déposé en solution DMSO/ CHCl_3 sur de l'eau contenant du copolymère à une concentration de 10^{-7} M (même quantité que lors d'un dépôt eau/méthanol).

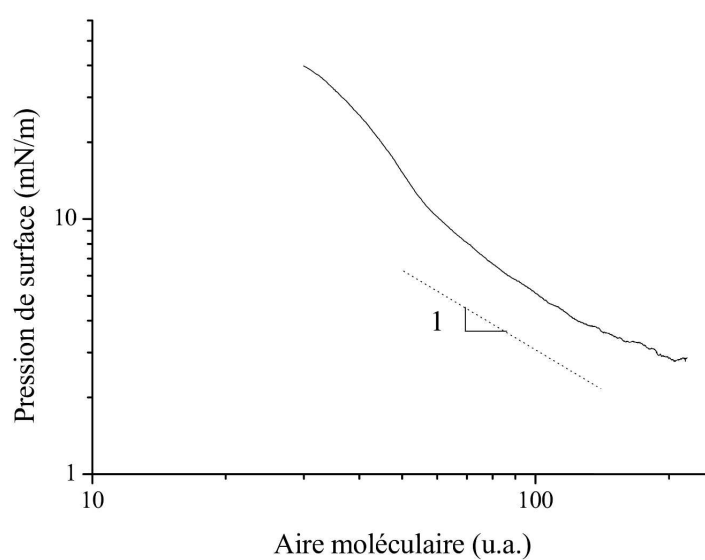
gime de brosse osmotique sur toute la gamme d'aires moléculaires étudiée. La présence de solvant à l'interface contribue aussi très certainement à augmenter les interactions entre chaînes neutres et chaînes chargées et peut donc générer des termes de pression de surface supplémentaires.

Le régime de brosse osmotique peut être clairement mis en évidence à partir des isothermes réalisées à partir d'une solution eau/méthanol. Cependant, la méconnaissance de la quantité exacte de copolymère présent à l'interface ne permet pas une étude quantitative des isothermes, en particulier on ne peut déterminer le taux de charge effectif f du copolymère.

Jusqu'à présent nous n'avons étudié qu'un seul copolymère dibloc à l'interface eau/air, mais il est important de vérifier si les résultats que nous avons obtenus sont généralisables à des copolymères de plus petite taille. En particulier cela permet de contrôler les lois d'échelles décrivant les variations des différents régimes de brosses données au chapitre 1.



(a)



(b)

Figure 2.15 – (a) Schéma du dispositif de rinçage de la cuve de Langmuir. (b) Isotherme du copolymère 375/1730 réalisée après rinçage de la sous-phase par de l'eau pure, le dépôt ayant été réalisé à partir d'une solution eau/méthanol.

2.3 Comparaison des résultats obtenus sur les différents copolymères

2.3.1 Isothermes de quasi-équilibre

Les isothermes que nous présentons dans cette section ont toutes été réalisées à partir d'une solution DMSO/ CHCl_3 . En effet, pour les copolymères les plus courts (63/356 et 131/764), le mélange eau/méthanol ne permet pas de déposer une quantité suffisante de copolymère à l'interface pour réaliser des isothermes sur une large gamme de pressions et dans de bonnes conditions de reproductibilité.

Nous allons donc, dans un premier temps, étudier les isothermes de quasi-équilibre des différents copolymères à l'aide des deux méthodes exposées dans le paragraphe 2.2.1 : les isothermes de longue durée de compression et les isothermes point par point. La figure 2.16 montre ainsi les résultats des différentes expériences réalisées sur chacun des quatre copolymères.

Nous pouvons remarquer que les isothermes des différents copolymères sont similaires, exceptée peut-être celle obtenue avec le copolymère le plus court (63/356), lequel semble suivre de façon plus précise la relation $\Pi \propto \sigma$.

Pour les trois copolymères longs on peut observer trois domaines de variation de la pression avec l'aire disponible par molécule. Aux grandes aires on retrouve le régime de brosse osmotique où la pression est inversement proportionnelle à l'aire moléculaire s , on trouve ensuite un régime intermédiaire où la pression superficielle varie alors en s^{-2} . Enfin pour des monocouches très comprimées on retrouve une dépendance linéaire de la pression de surface avec s^{-1} .

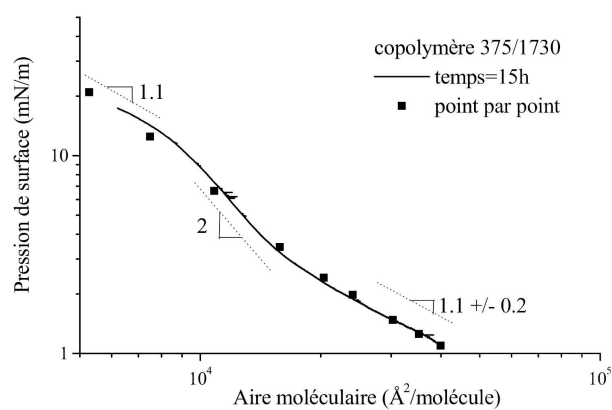
Dans le régime de brosse osmotique aux grandes aires moléculaires, nous pouvons déterminer la valeur du taux de charge effectif f de chacun des copolymères. Ces valeurs sont présentées dans le tableau 2.1. Les valeurs obtenues sont compatibles avec celles prédites par la renormalisation de Manning et montrent que le taux de contre-ions libre est de l'ordre de 0.15 pour le PSSNa comportant plus de 80 % de groupements ionisables.

D'autres isothermes réalisées à l'aide du copolymère 237/1460 à partir d'une solution eau/méthanol confirment les résultats obtenus avec le copolymère 375/1730 : le régime où $\Pi \propto s^{-2}$ n'existe qu'à partir d'un dépôt de DMSO/ CHCl_3 .

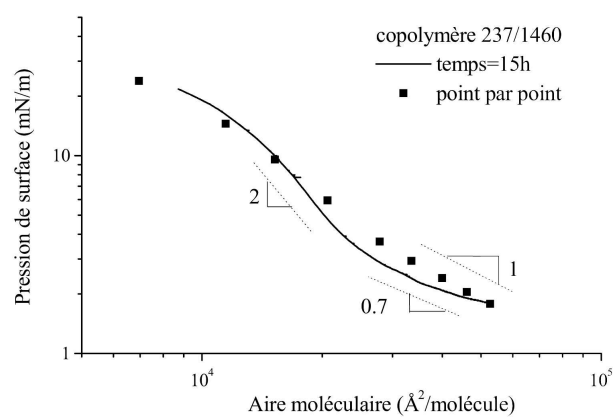
Envisageons de nouveau la possibilité que le régime où $\Pi \propto s^{-2}$ soit lié à la présence de solvant résiduel au sein de la monocouche.

copolymère	f total	f effectif
375/1730	0.9	0.06-0.12
237/1460	1	0.13-0.16
131/764	0.8	0.25-0.31
63/356	0.95	0.11-0.17

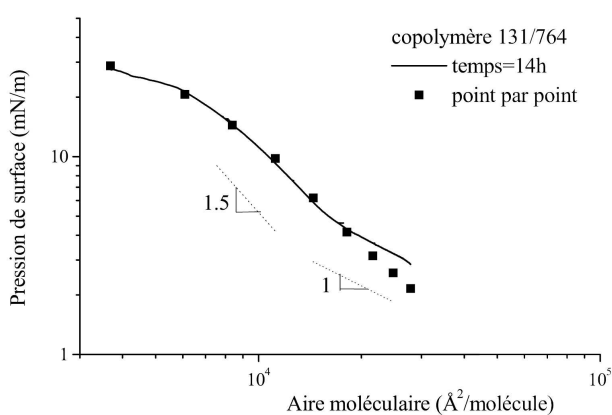
Tableau 2.1 – Taux de charge effectif de chacun des copolymères



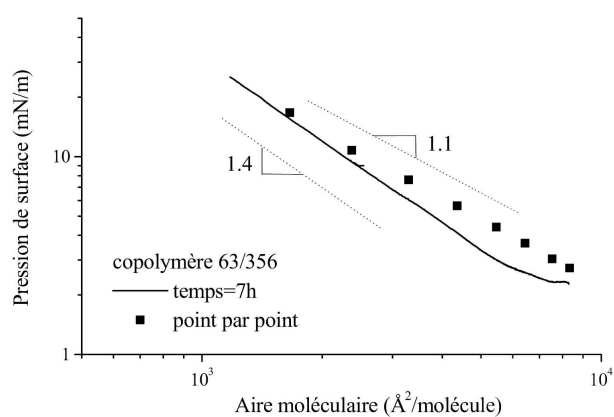
Copolymère 375/1730



Copolymère 237/1460



Copolymère 131/764



Copolymère 63/356

Figure 2.16 – Isothermes de compression, en échelles logarithmiques, de chaque copolymère réalisées sur de l'eau pure à 23 °C. Les copolymères sont déposés à des concentrations de l'ordre de 10^{-6} M. Les lignes pointillées sont des guides pour les yeux et indiquent les pentes locales des isothermes.

Dans ce cas la pression de surface correspond à une pression de surface d'une brosse neutre et varie comme $\Pi \propto N_{PtBS}s^{-11/6}$. Pour une même aire moléculaire, la pression de surface dépend donc linéairement de la longueur de la chaîne hydrophobe de PtBS. Ce n'est toutefois pas ce que nous observons car ce régime apparaît pour des pressions et des aires moléculaires identiques pour chacun des copolymères. Une explication plausible à cette observation, est qu'une quantité non mesurable de copolymère passe en solution lors du dépôt de la monocouche, même étalé en solution DMSO/ CHCl_3 . Ainsi les aires moléculaires des isothermes des copolymères 375/1730 et 237/1460 sont vraisemblablement sous-estimées.

Prenons comme isotherme de référence l'isotherme du copolymère 131/764 qui est l'isotherme pour laquelle la valeur de f se rapproche le plus de la théorie de Manning et replaçons les isothermes des copolymères 375/1730 et 237/1460 en supposant que la pression de surface varie comme $\Pi \propto N_{PtBS}s^{-11/6}$ dans le régime intermédiaire. Ces isothermes sont décalées vers les grandes aires moléculaires d'un facteur multiplicatif de 1.85 et 1.47 respectivement. Nous pouvons alors déterminer de nouveau le taux de charge effectif f des copolymères 375/1730 et 237/1460 à partir du régime osmotique. On obtient alors des valeurs respectives de 0.11-0.24 et 0.19-0.23. Les résultats obtenus sont alors beaucoup plus homogènes et se rapprochent de la valeur donnée par la théorie de Manning.

L'isotherme obtenue pour le copolymère court 63/356 montre une augmentation de pression pour des aires moléculaires plus faibles que celles obtenues avec les autres copolymères. Ceci est en accord avec le fait que la pression de surface est proportionnelle à la longueur de la chaîne polyélectrolyte. On n'observe pas clairement le régime intermédiaire où la pression de surface varie comme $\Pi \propto s^{-2}$. Il est possible que la monocouche conserve moins de solvant résiduel que les monocouches des autres copolymères car ce copolymère a une courte chaîne neutre.

2.3.2 Comparaisons avec les résultats théoriques

Dependances avec la taille de la chaîne polyélectrolyte

Comme nous l'avons vu au chapitre 1 pour des brosses osmotiques la pression varie linéairement avec la densité de molécules à l'interface et avec N le nombre de maillons de la chaîne polyélectrolyte suivant la relation $\Pi = fNk_B T \sigma$. Grâce aux différents polymères dont nous disposons, couvrant une grande gamme de tailles de chaîne, il est possible de vérifier ces hypothèses.

Nous avons donc choisi de comparer, sur des isothermes réalisées à la même vitesse, pour différentes valeurs communes de l'aire disponible par molécule, la pression de surface mesurée pour chacun des copolymères. Nous avons ainsi pris soin de mesurer cette pression dans le domaine des faibles pressions de surface où pour chacun des copolymères la monocouche semble se comporter comme une brosse osmotique. Ces résultats sont présentés sur la figure 2.17. Il convient toutefois de souligner que dans cette description nous avons considéré qu'il n'y a pas de copolymère passé en solution lors du dépôt (en DMSO/ CHCl_3) des monocouches.

Cette étude nous montre, qu'à l'exception de copolymère le plus long (375/1730), pour lequel la pression mesurée semble systématiquement trop basse, la relation linéaire reliant la pression de surface avec la taille des chaînes à aire moléculaire constante est vérifiée. On vérifie aussi sur la

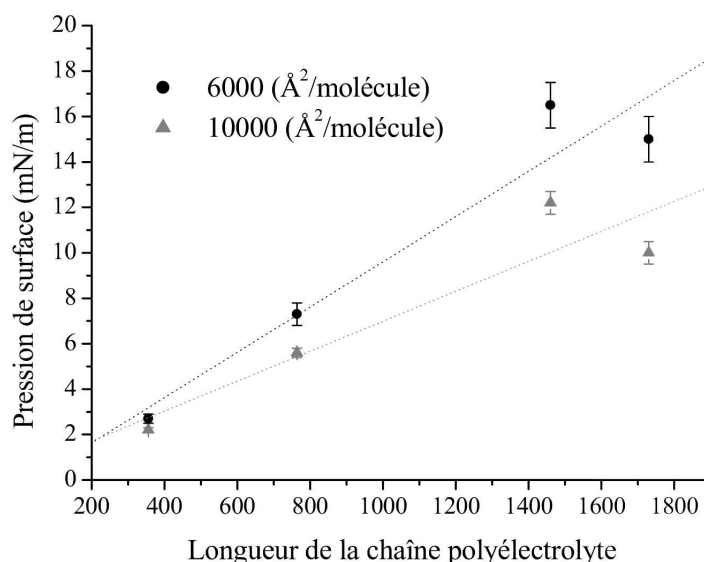


Figure 2.17 – Évolution de la pression en fonction de la longueur de la chaîne polyelectrolyte pour différentes valeurs de l'aire moléculaire. Les droites en traits pointillés donnent la pente de la droite reliant la pression de surface à la longueur de la chaîne polyelectrolyte pour chaque aire moléculaire.

figure 2.17 que la pente de la droite augmente avec la densité de greffage des chaîne, ce qui est bien conforme à la relation $\Pi = f N k_B T / s$.

Épaisseur d'une monocouche

Des mesures de réflectivité de neutrons ont été effectuées par Guillaume Romet-Lemonne au Laboratoire Léon Brillouin sur des monocouches de copolymère court (63/356) afin de vérifier l'épaisseur de la monocouche. Il a pu ainsi déduire le profil de densité de monomère à l'interface qui est représenté sur la figure 2.18 à une pression de surface de 30 mN/m pour une aire moléculaire de 1000 Å²/molécule. Dans la configuration expérimentale retenue (chaînes hydrogénées, solvants et eau deutérés) le contraste aux neutrons est trop faible pour pouvoir détecter la présence de solvant résiduel ou le gonflement des chaînes neutres, seules les chaînes chargées sont observables. Leur profil, exprimé ici en fraction volumique en fonction de la distance à l'interface, est en bon accord avec les modèles théorique de Zuhlina et Borisov de brosses osmotiques qui prévoient un profil de monomère de type gaussien assez étendu. Des profils similaires ont été obtenus pour différentes aires moléculaires comprises entre 4000 et 1000 Å²/molécule. Ces aires moléculaires sont inférieures à l'aire pour laquelle la transition brosse osmotique/brosse "collapsée" aurait lieu pour les autres copolymère. Les chaînes polyelectrolytes se trouvant toujours en régime de brosse osmotique, ce résultat permet donc d'infirmer l'hypothèse d'une transition brosse osmotique/brosse "collapsée".

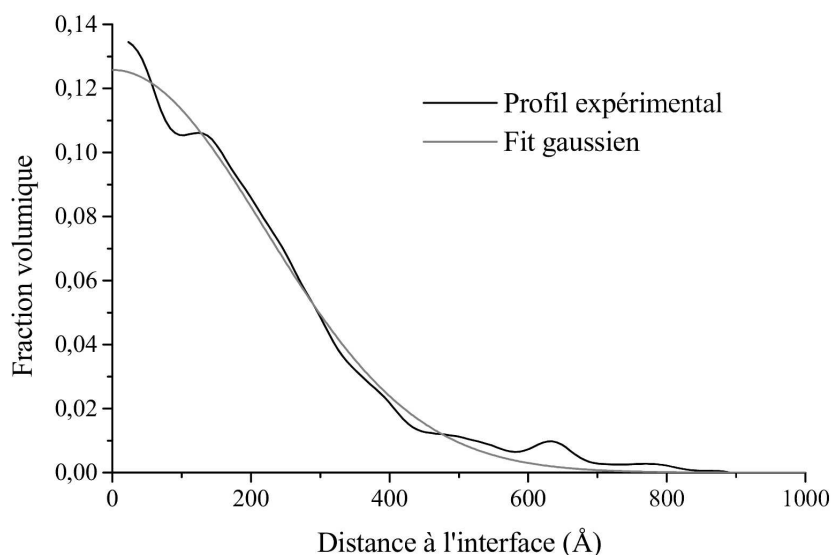


Figure 2.18 – Profil de densité de monomère chargé obtenu par réflectivité de neutrons d'une brosse de copolymère 63/356 étalé à la surface de l'eau pure à une pression de 30 mN/m.

Ce résultat confirme donc ce que nous avons obtenu à partir des isothermes de pression de surface : dans le domaine d'aires moléculaires étudiées, les chaînes du copolymère 63/356 se comportent comme une brosse osmotique.

2.3.3 Comparaisons avec les résultats de la littérature

Les premières études sur les monocouches de copolymères diblocs neutres-chargés ont été réalisées par Bringuier et collaborateurs [130] bien avant les premières études théoriques. Ils ont étudié des copolymères diblocs PMMA/PVPQ, poly(méthyl-méthacrylate)/poly(vinyl-4-pyridinium bromure), déposés en solution dans le chloroforme. Malheureusement, dû à sa taille, le bloc PMMA possède une contribution dominante dans la pression de surface. La faible contribution du bloc polyélectrolyte (moins de 0.5 mN/m) n'a pu être déterminée que par soustraction de la pression de surface exercée par la partie hydrophobe (obtenue par une mesure indépendante), en négligeant ainsi toute interaction entre chaînes neutres et chaînes chargées.

Plus récemment, d'autres études ont été réalisées par Prinz et collaborateurs [43] ainsi que Ahrens et collaborateurs [37], avec des molécules dont la géométrie permet une étude plus aisée du bloc polyélectrolyte.

Les premiers ont ainsi étudié en détail les isothermes de compression de copolymères diblocs PEE/PVP (poly(éthyl éthylène)/polyvinylpyridine). La partie polyélectrolyte de ce copolymère est une polybase faible et permet ainsi de faire varier le taux de dissociation du polymère en fonction du pH de la sous-phase. Ils ont montré que ces copolymères, déposés à partir d'une solution dans

le chloroforme, forment des couches stables et que leurs isothermes sont réversibles. Ils ont aussi utilisé une forme de copolymère où le taux de charge de la chaîne à base de pyridine quaternisée est fixé. Pour ce cas, la pression suit bien le régime de brosse osmotique en $\Pi \propto \sigma$. Par contre dans le cas où du sel est présent en solution, le régime de brosse salée ($\Pi \propto \sigma^{4/3}$) n'est pas observé : la brosse se comporte plus comme une brosse de copolymère neutre en bon solvant ($\Pi \propto \sigma^{11/6}$). Pour la polybase faible, l'addition d'acide pour obtenir un pH petit, pour lequel le taux de charge du copolymère est maximum, conduit à augmenter la force ionique de la sous-phase et la brosse se comporte alors comme la brosse quaternisée de même longueur en présence de sel.

Ahrens et collaborateurs ne se sont pas beaucoup intéressés aux isothermes de compression des copolymères diblocs de PEE/PSSNa, mais ils ont mesuré l'épaisseur de la brosse formée par réflectivité de rayons X. S'ils n'ont pas étudié la dépendance de la pression de surface avec l'aire moléculaire, ils ont tout de même mis en évidence l'existence d'une transition de phase entre le régime de brosse osmotique et un régime où la brosse est beaucoup plus compacte, et ce, en présence de sel dans la sous-phase. Les longueurs de chaîne utilisées et les aires moléculaires où apparaît cette transition laissent penser que ces transitions sont dues à la partie neutre de leur copolymère. La monocouche commence à se comporter comme une brosse osmotique salée à partir de concentrations en sel supérieures à 0.1 M. Dans ces conditions, ils signalent aussi l'existence de phénomènes de relaxation de la pression de surface lorsque la monocouche est comprimée au-delà d'une certaine pression. Leurs résultats sur l'épaisseur de la brosse concordent bien avec les prévisions théoriques de brosses osmotiques et de brosses salées.

2.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié en détail le comportement de copolymères diblocs neutres-chargés à l'interface eau/air à l'aide d'isothermes pression de surface-aire moléculaire. Nous avons ainsi obtenu des résultats concordants avec les prédictions théoriques de régimes de brosses osmotiques. Cependant, nous avons aussi constaté l'existence d'autres phénomènes perturbateurs, en particulier la non réversibilité des isothermes et la relaxation de la pression de surface des monocouches.

Nous avons de plus observé l'existence d'un régime de pression de surface particulier où la pression de surface pourrait être décrite par le modèle de brosse "collapsée" de Csajka et collaborateurs, pour des monocouches déposées à partir d'une solution DMSO/ CHCl_3 . Toutefois, ce modèle ne s'accorde pas avec les résultats obtenus à l'aide des monocouches déposées à partir d'une solution eau/méthanol. Il est donc vraisemblable que ces variations de pression de surface s'expliquent par la présence de solvant resté prisonnier de la monocouche, perturbant ainsi la mesure de la pression de surface.

Cette étude montre aussi la difficulté d'utiliser les isothermes pour n'étudier la contribution que d'un bloc à la pression dans les monocouches de copolymères diblocs neutres-chargés [131].

Pour compléter cette étude et mieux détecter les possibles transitions de phase observées, nous avons réalisé des expériences de microscopie optique et de diffusion de rayons X sur les mêmes interfaces. Nous avons alors pu observer le flambage de l'interface au cours de la compression de

la monocouche. Les chapitres de la partie suivante vont ainsi décrire les différents mécanismes possibles de flambage d'une monocouche, les différentes méthodes utilisées pour le mettre en évidence et les principaux résultats obtenus.

Deuxième partie

Le flambage des monocouches de copolymère

Chapitre 3

Instabilité d'une interface

Dans ce chapitre nous allons nous intéresser aux différents mécanismes possibles de déstabilisation d'une interface recouverte d'une monocouche afin de mieux comprendre le flambage que nous avons observé pour des monocouches de copolymères diblocs neutres-chargés.

Dans un premier temps nous présenterons l'étude des fluctuations verticales d'une interface de liquide puis nous étudierons le flambage de celle-ci lorsqu'elle est recouverte d'une monocouche fluide ou rigide, ou quand elle est couverte de charges.

3.1 Fluctuations thermiques d'une interface

Nous allons tout d'abord étudier une interface nue puis recouverte d'un film et caractériser les fluctuations de hauteur de cette interface qui est à tout instant déformée par l'agitation thermique. En particulier, nous présentons le modèle d'ondes capillaires développé par Buff, Lovett et Stillinger [53] décrivant les fluctuations thermiques d'une interface fluide. Cette étude nous permettra d'introduire certaines grandeurs qui seront utilisées dans les expériences de diffusion de rayons X à l'interface.

3.1.1 Description d'une interface fluide

La figure 3.1 décrit une interface réelle entre deux fluides 1 et 2. Cette figure présente les fluctuations de hauteur et de densité (niveaux de gris) qui existent entre un liquide et sa vapeur ou entre deux liquides non miscibles. Dans les descriptions qui vont être présentées nous ne tiendrons pas compte des fluctuations de densité. Nous modéliserons alors l'interface (eau/air par exemple) par une variation discontinue de la densité entre le milieu 1 et le milieu 2. La figure 3.1 présente également les notations qui seront utilisées tout au long de ce chapitre lors de la déformation de l'interface. L'axe Oz est perpendiculaire à l'interface plane de référence (ligne en pointillés) et $z = \zeta(\mathbf{r}, t)$ décrit la position de la surface perturbée (en trait plein).

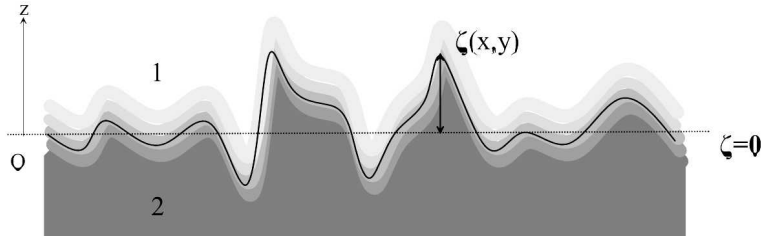


Figure 3.1 – Fluctuations d'une interface réelle entre deux fluides 1 et 2. Les différents niveaux de gris caractérisent les régions d'isodensité, le trait plein l'interface modèle et la ligne en pointillés l'interface plane de référence.

3.1.2 Les différents paramètres limitant les fluctuations

La gravité

La gravité est le premier effet dont on doit tenir compte pour limiter l'amplitude des fluctuations de l'interface. Si l'on appelle $\zeta(\mathbf{r}, t)$ la déformation de l'interface au point $\mathbf{r}(x, y)$ par rapport au plan moyen $\zeta = 0$, l'énergie libre F_g associée à cette déformation s'écrit :

$$F_g = \frac{1}{2} \int_S \Delta \rho g \zeta^2 dx dy \quad (3.1)$$

$\Delta \rho$ est la différence de densité entre les deux milieux présents de part et d'autre de l'interface (air et eau dans notre cas), et g la pesanteur.

La tension de surface

Une interface déformée possède une aire S plus grande que sa projection S_0 dans le plan moyen $\zeta = 0$. Elles sont reliées par la relation suivante :

$$dS = \sqrt{1 + (\nabla \zeta)^2} dS_0 \quad (3.2)$$

avec $dS_0 = dx dy$

L'énergie libre correspondant à cet accroissement de surface s'écrit :

$$F_\gamma = \int_S \gamma \sqrt{1 + (\nabla \zeta)^2} dx dy \quad (3.3)$$

où γ est la tension de surface de l'interface

La rigidité de courbure

Lorsque l'interface est modifiée par la présence d'un film qui la rigidifie, l'énergie qu'il faut fournir pour courber le système doit également être prise en compte. Son expression phénoménologique a été donnée pour la première fois par Helfrich en 1973 [54] :

$$F_c = \int_S \left(\frac{\kappa_c}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} - C_0 \right)^2 + \overline{\kappa}_c \left(\frac{1}{R_1 R_2} \right) \right) \sqrt{1 + (\nabla \zeta)^2} dx dy \quad (3.4)$$

Dans cette expression $\overline{\kappa}_c$ et κ_c sont respectivement les modules de rigidité de courbure gaussienne et de courbure moyenne de l'interface. Ces modules ont la dimension d'une énergie et sont des quantités que l'on aimerait mesurer expérimentalement pour des brosses de polyélectrolytes. R_1 et R_2 sont les rayons algébriques de courbure principaux de l'interface et C_0 est la courbure spontanée de l'interface. On définit aussi C la courbure moyenne et \overline{C} la courbure gaussienne associées à κ_c et $\overline{\kappa}_c$ par :

$$C = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \quad \overline{C} = \frac{1}{R_1 R_2} \quad (3.5)$$

L'intégrale sur la surface du terme de courbure gaussienne $\overline{\kappa}_c \overline{C}$ est un invariant topologique : pour une interface ne changeant pas de topologie (comme les films plans), elle est constante. Le terme de courbure gaussienne sera donc volontairement omis par la suite dans l'expression de F_c .

3.1.3 Spectre des fluctuations et fonction de corrélation des hauteurs

Spectre des fluctuations

Pour calculer le spectre des fluctuations de l'interface, nous allons considérer des fluctuations de faible amplitude et suivre les calculs présentés par Meunier [55]. On peut écrire :

$$dS \approx \left(1 + \frac{1}{2} (\nabla \zeta)^2 \right) dx dy \quad (3.6)$$

$$C^2 = (\Delta \zeta)^2 \quad (3.7)$$

L'énergie libre totale du système est alors :

$$F = \int_S \left(\gamma + \frac{1}{2} \left\{ \Delta \rho g \zeta^2 + \gamma (\nabla \zeta)^2 + \kappa_c (\Delta \zeta)^2 \right\} + o(\zeta^4) \right) dx dy \quad (3.8)$$

On peut ensuite remplacer $\zeta(\mathbf{r})$ par sa décomposition en série de Fourier :

$$\zeta(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} \zeta_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \quad (3.9)$$

L'énergie libre du film s'exprime alors par :

$$F = \gamma S + \frac{1}{2} S \sum_{\mathbf{q}} (\Delta \rho g + \gamma \mathbf{q}^2 + \kappa_c \mathbf{q}^4) |\zeta_{\mathbf{q}}|^2 \quad (3.10)$$

D'après le théorème d'équipartition de l'énergie, chaque mode \mathbf{q} possède l'énergie $\frac{1}{2} k_B T$. On peut alors écrire la relation du spectre des fluctuations :

$$\langle \zeta(\mathbf{q}) \zeta(-\mathbf{q}) \rangle = \frac{1}{S} \frac{k_B T}{\Delta \rho g + \gamma \mathbf{q}^2 + \kappa_c \mathbf{q}^4} \quad (3.11)$$

Cette relation permet de mettre en évidence les échelles auxquelles prédominent les différents effets stabilisant l'interface. Pour des longueurs d'onde supérieures à la longueur capillaire $\sqrt{\gamma/\Delta \rho g}$, les effets gravitationnels dominent en-deçà la tension de surface est prépondérante. Les effets de courbure n'apparaissent que pour des échelles moléculaires si le module de rigidité de courbure moyenne κ_c est de l'ordre de $k_B T$.

Fonction de corrélation des hauteurs

La fonction de corrélation des hauteurs est obtenue simplement par transformation de Fourier du spectre de fluctuations de l'interface [56] :

$$\langle \zeta(0) \zeta(R) \rangle = \frac{k_B T}{2\pi\gamma} \left\{ K_0 \left(R \sqrt{\frac{\Delta \rho g}{\gamma}} \right) - K_0 \left(R \sqrt{\frac{\gamma}{\kappa_c}} \right) \right\} \quad (3.12)$$

où K_0 est la fonction de Bessel de seconde espèce d'ordre 0 et R est la distance entre deux points de l'interface.

Connaissant la fonction de corrélation des hauteurs, il nous est alors possible de déterminer la rugosité de l'interface (définie par l'écart quadratique moyen des hauteurs) par intégration de la relation (3.12) :

$$\varsigma = \sqrt{\langle |\zeta|^2 \rangle} = \left(\frac{k_B T}{2\pi\gamma} \ln \sqrt{\frac{\gamma^2}{\Delta \rho g \kappa_c}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.13)$$

Prenons le cas de l'eau pure à 20°C, la rugosité moyenne de la surface d'eau est alors de l'ordre de 4 Å.

3.2 Flambage d'une monocouche

Il n'existe que très peu d'expériences décrivant le flambage de monocouches à une interface, car, pour des films d'amphiphiles usuels, le "collapse" ou la solubilisation de la monocouche interviennent très souvent avant que la monocouche ne flambe [57]. Les quelques exemples que l'on trouve dans la littérature concernent généralement des systèmes assez particuliers comme le nôtre.

Ainsi Lipp et collaborateurs [58] ont montré le flambage de couches mixtes de dipalmitoyl-phosphatidylcholine(DPPG)/phosphatidylglycerol sur de l'eau. Bourdieu et collaborateurs [59] ont mis en évidence le flambage de monocouches d'octadécyltrichlorosilane polymérisé à la surface de l'eau. Fradin et collaborateurs [60] ont réussi à faire flamber une monocouche d'acide gras sur de l'eau salée avec un sel cationique divalent. On peut aussi rappeler les expériences de Saint-Jalmes et collaborateurs [61] avec la 1,2-distearoyl-sn-glycerol-3-phosphatidylcholine (DSPC) sur le formamide. Enfin, Fontaine et collaborateur [62] ont mis en évidence le flambage de monocouches d'un copolymère dibloc PtBS/PSSNa plus court que ceux que nous avons utilisés et légèrement plus dissymétrique, le 4/128. Ce copolymère, très soluble dans l'eau, n'a été étudié que par diffusion diffuse de rayons X sur l'interface eau/air et uniquement par technique d'adsorption à partir d'une solution de grande concentration.

Pour comprendre toutes ces expériences, il nous a semblé judicieux de décrire de façon théorique les différents phénomènes qui peuvent être à l'origine du flambage des monocouches. Nous montrerons alors les expériences qui peuvent se rattacher à chaque mécanisme possible.

Dans un premier temps nous allons étudier le flambage d'une monocouche fluide de surfactants en considérant que ceux-ci n'ont comme rôle que de changer la tension de surface et la rigidité de courbure de l'interface. Ce problème a été étudié par Milner, Joanny et Pincus en 1989 [57] et repris en détail par Hu et Granek en 1996 [7]. Nous en présentons les principaux résultats, puis des développements permettant de rendre compte d'effets complémentaires.

3.2.1 Modèle simple

Considérons une monocouche fluide insoluble à l'interface entre deux fluides, soumise à une pression externe constante Π_{ex} . L'énergie libre de Gibbs s'écrit :

$$G = \gamma_0(S - S_0) + Sf(\sigma) + F_c + F_g + \Pi_{ex}S_0 \quad (3.14)$$

Le premier terme décrit le fait que, dans le cas du passage de l'état plan (surface S_0) à l'état flambé (surface S), on crée une aire $S - S_0$ d'interface sans monocouche (eau de tension de surface γ_0). Le second terme représente l'énergie libre des surfactants d'énergie libre surfacique $f(\sigma)$. Les troisième et quatrième termes sont les énergies de courbure et de gravité et le dernier terme correspond au travail de la pression extérieure.

Les états d'équilibre du système sont alors donnés par la minimisation de G par rapport à S , S_0 et ζ , avec la contrainte donnée par l'équation (3.15) :

$$S = \int_{S_0} \sqrt{1 + (\nabla\zeta)^2} dxdy \quad (3.15)$$

Pour ce faire, Milner et collaborateurs et Hu et Granek utilisent un multiplicateur de Lagrange λ . Ils déterminent alors le profil de l'interface déformée en minimisant :

$$G' = G - \lambda \left[S - \int_{S_0} \sqrt{1 + (\nabla\zeta)^2} dxdy \right] \quad (3.16)$$

Les auteurs ont distingué plusieurs cas et n'ont pas négligé les même termes. Ainsi Milner et collaborateurs n'ont pas pris en compte la courbure spontanée de l'interface alors que Hu et Granek ont négligé la gravité mais ont tenu compte de la courbure spontanée de la monocouche. Distinguons les différents cas de figure.

Sans gravité

Dans l'hypothèse de petites déformations de l'interface, Milner et collaborateurs trouvent que la déformation de l'interface suit un profil sinusoïdal $\zeta = \zeta_0 \sin(\pi x/L)$ où L est la dimension du film dans la direction x . Cette transition apparaît pour une pression de surface $\Pi_c = \gamma_0 + \kappa_c \left(\frac{\pi}{L}\right)^2$, c'est-à-dire pour une tension de surface très petite et *négative*.

Hu et Granek obtiennent un résultat similaire, $\Pi_c = \gamma_0 + \frac{F_c}{S-S_0}$, mais la minimisation de Π_c par rapport à ζ est plus difficile à réaliser et ils ont dû utiliser des fonctions d'essai. Leur meilleur résultat est un réseau hexagonal de longs doigts verticaux (cf. figure 3.2), pour lequel $\Pi_c = \gamma_0 - \frac{1}{2}\kappa_c C_0^2$ dans la limite de doigts de longueur infinie. Il faut toutefois réaliser que cette forme exotique est associée à une barrière énergétique énorme pour une monocouche ($10^3 k_B T$ par période pour $\kappa_c \sim 30k_B T$). De plus si la tension de surface au seuil associée est *positive*, elle reste très petite, de l'ordre de 1000 fois plus petite que γ_0 .

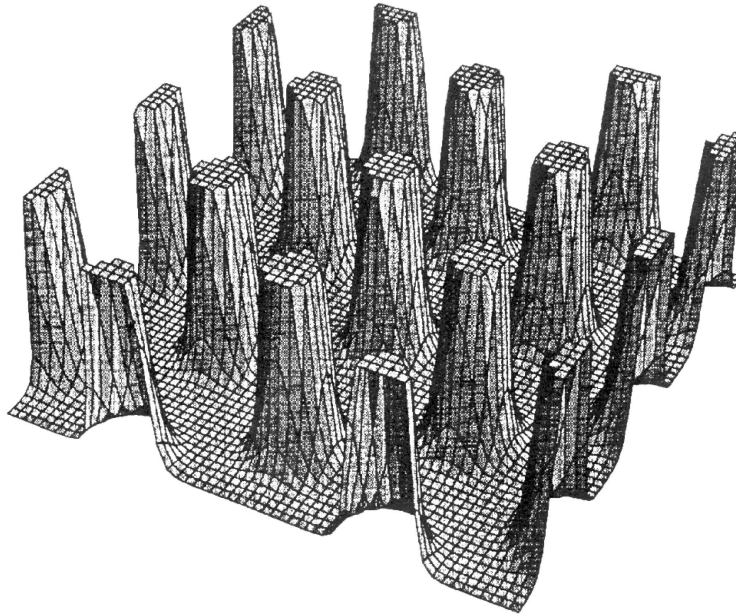


Figure 3.2 – Flambage d'une monocouche sous la forme de longs doigts verticaux, d'après la référence [7].

Il est à noter qu'ils retrouvent le résultat obtenu par Milner et collaborateurs dans le cas où il n'y a pas de courbure spontanée de l'interface.

Avec gravité

Lorsqu'on tient compte de la gravité dans l'expression de G (sans courbure spontanée), la longueur d'onde de l'instabilité est définie à partir de la gravité et de l'énergie de courbure : $\left(\frac{\kappa_c}{\Delta\rho g}\right)^{1/4}$. Le seuil en tension de surface reste négatif et très petit : $\Pi_c = \gamma_0 + 2\sqrt{\kappa_c \Delta\rho g}$.

Expériences

Il est très vraisemblable que Knobler [63] ait observé les longs doigts verticaux dans des monocouches fortement insolubles comprimées à des pressions de surface très importantes. Les structures formées s'étendent ainsi sur quelques micromètres de hauteur. Les expériences de Bourdieu et collaborateurs [64, 59] réalisées sur des monocouches d'octadécyltrichlorosilane polymérisé à l'interface peuvent s'interpréter à l'aide d'une modification de ce modèle pour décrire l'hétérogénéité de la monocouche. La différence entre la pression seuil prédite et la valeur effectivement mesurée a été expliqué par le fait que le film est composé de domaines au contact les uns des autres. La tension de surface mesurée macroscopiquement correspond aux zones non polymérisées de la monocouche alors qu'au sein d'un domaine la tension de surface est nulle. Alors, soumis à des contraintes extérieures lorsqu'ils viennent se toucher, les domaines peuvent flamber. Ils ont ainsi pu estimer le module de rigidité de courbure donnant la longueur d'onde observée ($2\pi/\lambda = (\Delta\rho g/\kappa_c)^{1/4}$) et l'ont comparé à la valeur déduite des courbes de réflectivité des rayons X.

3.2.2 Effets complémentaires

Dans les calculs que nous avons présentés jusqu'à présent, la monocouche n'intervient explicitement que via sa tension de surface ou sa courbure. Les interactions dipolaires, la viscoélasticité du film ou des variations de composition (dans le cas de systèmes binaires) sont également à prendre en compte.

Interactions dipolaires

Saint-Jalmes et collaborateurs [65] ont ajouté aux effets stabilisant l'interface, un terme lié aux interactions dipolaires entre les molécules. Celles-ci sont complètement décrites par le paramètre f_d , la densité d'énergie libre d'une couche plane de dipôles verticaux :

$$f_d = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{\varepsilon + \varepsilon_0} \frac{(\Delta V)^2}{a} \quad (3.17)$$

où ε , ε_0 sont les permittivités de l'eau et de l'air, ΔV , le potentiel de surface de la monocouche et a une longueur de coupure (de l'ordre de la taille moléculaire). L'avantage de cette expression est que ses grandeurs sont accessibles par des mesures expérimentales de ΔV en fonction de l'aire moléculaire.

Pour une petite déformation de la monocouche, l'énergie libre d'interaction s'écrit alors :

$$F_d = S f_d \left[1 + \left(-\frac{9}{8} \mathbf{q}^2 + \frac{1}{2} a \mathbf{q}^3 \right) \zeta_{\mathbf{q}}^2 \right] \quad (3.18)$$

L'énergie finale du film est alors :

$$F = F_0 + \frac{1}{2} S \sum_{\mathbf{q}} \left(\Delta \rho g + \left(\gamma - \frac{9}{4} f_d \right) \mathbf{q}^2 + a f_d \mathbf{q}^3 \right) \zeta_{\mathbf{q}}^2 \quad (3.19)$$

Le flambage apparaît pour une tension de surface positive $\gamma_c = \frac{9}{4} f_d$ et une longueur d'onde $\lambda = 2\pi/q$ telle que $\mathbf{q}^3 = \frac{\Delta \rho g}{a f_d}$. La tension de surface au seuil est relativement petite mais mesurable ainsi que la longueur d'onde du flambage.

Les expériences réalisées par Saint-Jalmes et collaborateurs portent sur des monocouches de DSPC sur le formamide, monocouches auxquelles ils ont essayé d'appliquer ce modèle. Prenons comme ordre de grandeur $\Delta V = 300 mV$, $a = 7 \text{ \AA}$, on obtient alors $\gamma_c = 3 \text{ mN/m}$ et $\mathbf{q} = 2.10^{-5} m^{-1}$. Cependant la longueur d'onde prédite est quatre fois plus grande que celle mesurée et le seuil en tension de surface ne correspond pas non plus à la valeur effectivement observée. Cette approche est différente de celle utilisée par Hu et Granek. Elle permet de déterminer le seuil d'apparition du flambage mais ne décrit nullement l'état d'une monocouche flambée stable.

Variations locales de composition dans les couches mixtes

Leibler et Andelman [66] ont montré qu'il est possible, en introduisant un couplage entre la courbure du film et les degrés de liberté internes (comme la composition locale ou l'angle d'inclinaison), d'obtenir des phases où l'interface présente des ondulations de hauteur.

Dans les systèmes mixtes, on peut induire des changements dans la morphologie de l'interface en mélangeant deux tensioactifs différents. Ces effets ont été très bien décrits par Wang [67] puis par Seul et Andelman [68] et repris par Hu et Granek [7]. Supposons que la monocouche soit composée d'un mélange de deux surfactants ne possédant pas la même asymétrie. Lorsqu'elles sont en phase dense, les molécules vont chercher à minimiser leurs interactions en formant des rides à la surface couplées à une variation de la composition. Comme le montre la figure 3.3 la surface est flambée avec une variation locale de la composition. Cette variation de la composition est alors indissociable de la variation de topographie de la surface.

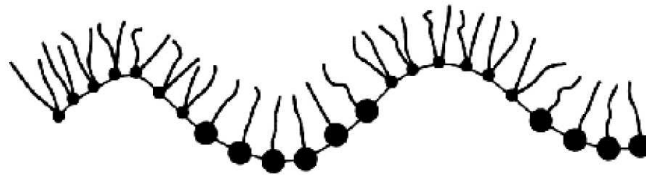


Figure 3.3 – Couches mixtes de surfactants : couplage des variations de la composition et du flambage, d'après la ref [67]

Lipp et collaborateurs [58] ont observé la formation de larges structures tridimensionnelles au sein de monocouches mixtes de tensioactifs. En particulier à la coexistence de phase (LE/LC) apparaissent des déformations de l'interface réversibles, de grande amplitude (de l'ordre du micromètre), et qui coexistent avec une interface plane. Il est possible qu'au début de l'instabilité observée, la variation locale de composition soit à l'origine du flambage.

Couplage entre la courbure de l'interface et l'inclinaison des chaînes

Hu et Granek ont envisagé un mécanisme de flambage faisant intervenir un couplage entre l'angle d'inclinaison des chaînes des molécules tensioactives présentes à la surface et la courbure de l'interface. Ce degré de liberté peut se traiter de la même façon que les variations de composition d'une couche mixte de surfactants. Ce mécanisme a été utilisé récemment pour justifier l'existence d'une phase ridée ($P_{\beta'}$) dans les bicouches de phospholipides [69].

Saint-Jalmes et Gallet [61] ont utilisé un développement similaire pour rendre compte du flambage d'une couche de DSPC sur le formamide en étudiant un couplage entre les propriétés élastiques de la monocouche (qui est dans une phase solide) et les variations de l'inclinaison des chaînes. Lorsque l'inclinaison des chaînes (par rapport à la normale à l'interface) augmente, l'épaisseur de la monocouche diminue. L'élasticité de la monocouche conduit alors à une variation de l'aire occupée par la monocouche. Le seuil de tension de surface γ_c obtenu s'écrit :

$$\gamma_c = \frac{\lambda}{4} \frac{\sin^2 \theta_0}{2 - \sin^2 \theta_0} \quad (3.20)$$

où θ_0 est l'angle d'inclinaison des molécules avant flambage et λ un coefficient de couplage. La valeur obtenue : $\lambda = 1000 \text{ mN/m}$ est compatible avec le module de compression (3500 mN/m) de la monocouche déduit des expériences de diffraction des rayons X. Le fait que ce module de compression est plus petit sur l'eau (350 mN/m) que λ peut expliquer que la monocouche ne flambe pas sur l'eau. Par contre, ce modèle ne permet pas de prédire la longueur d'onde de flambage.

3.3 Déformation d'une interface chargée

Nous n'avons jusqu'à présent pas tenu compte de la spécificité des monocouches que nous étudions : elles sont constituées de copolymères diblocs neutres-chargés. Même si la monocouche est globalement neutre, il est possible qu'il existe des segments chargés localisés très près de l'interface (typiquement moins de 1 nm). En première approximation, on peut alors considérer notre film comme une surface chargée de densité surfacique de charge σ_0 . La présence de charges à une interface sur un milieu diélectrique déformable peut conduire au développement d'instabilités de type flambage. Reprenons les calculs présentés par Nozières [70] pour déterminer l'énergie libre surfacique liée à la déformation de la surface chargée.

3.3.1 Un peu d'électrostatique

Considérons une interface plane idéale séparant deux milieux diélectriques différents sur laquelle on plaque des charges (au moyen par exemple d'un champ extérieur). Nous nous plaçons dans le cas d'une interface eau(milieu 2)/air(milieu 1) et assimilons l'air au vide (cf figure 3.4). En première approximation nous poserons que les charges sont libres de circuler à l'interface : la surface est une équipotentielle. Les champs électriques (perpendiculaires à l'interface) en-dessus et au-dessous de l'interface sont alors respectivement :

$$E_1 = \sigma_0/2\varepsilon_0 \quad E_2 = -\sigma_0/2\varepsilon \quad (3.21)$$

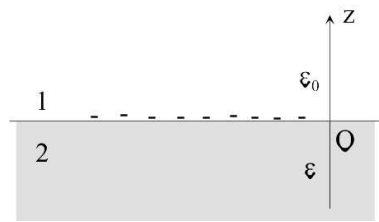


Figure 3.4 – Interface chargée modèle entre deux milieux 1 et 2 de constantes diélectriques différentes.

Supposons que l'interface chargée soit déformée par une petite perturbation périodique de vecteur d'onde k : $\zeta = \zeta_k e^{i(kx)}$. La répulsion coulombienne entre les charges situées sur les bosses et dans les creux déstabilise l'interface (la composante verticale amplifie la déformation). Les potentiels dans les différents milieux sont donnés par :

$$\Delta V = 0 \quad (z > 0) \quad \Delta V = \kappa^2 V \quad (z < 0) \quad (3.22)$$

où κ^{-1} est la longueur de Debye (écranage électrostatique).

Le potentiel électrostatique peut alors s'écrire sous la forme :

$$V = V_1 e^{-|q|z+ikx} + V_1' z + V_1'' \quad (z > 0) \quad (3.23)$$

$$V = V_2 e^{|k|z+ikx} \quad (z < 0) \quad (3.24)$$

avec $\kappa^2 = k^2 - q^2$.

La relation de passage ($D_1 + D_2 = \sigma_0$) et la continuité du potentiel en $z = \zeta$ nous donnent alors :

$$-\varepsilon_0 \left(\frac{\partial V}{\partial z} \right)_{z=\zeta} + \varepsilon \left(\frac{\partial V}{\partial z} \right)_{z=\zeta} = \sigma_0 \quad (3.25)$$

et

$$V_1 e^{-|q|\zeta + ikx} + V_1' \zeta + V_1'' = V_2 e^{|k|\zeta + ikx} \quad (3.26)$$

Faisons ensuite l'approximation que les déformations sont de petite amplitude : $|q| \zeta \ll 1$ et $|k| \zeta \ll 1$. On peut alors en déduire les relations liant V_1 , V_1' , V_1'' , V_2 et σ_0 :

$$V_1'' = 0 \quad V_1' = -\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \quad (3.27)$$

et

$$V_1 = -V_1' \zeta_k \left(1 + \frac{\varepsilon |q|}{\varepsilon_0 |k|} \right)^{-1} \quad (3.28)$$

$$V_2 = V_1' \zeta_k \left(1 + \frac{\varepsilon |q|}{\varepsilon_0 |k|} \right)^{-1} \frac{\varepsilon |q|}{\varepsilon_0 |k|} \quad (3.29)$$

Connaissant le potentiel en tout point, nous pouvons finalement calculer le champ électrique (perpendiculaire à l'interface) dans les milieux 1 et 2.

$$E_1 = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} + \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \zeta |q| \frac{\varepsilon/\varepsilon_0}{1 + \frac{\varepsilon |q|}{\varepsilon_0 |k|}} e^{-|k|z} \quad (3.30)$$

$$E_2 = -\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \zeta |q| \frac{\varepsilon/\varepsilon_0}{1 + \frac{\varepsilon |q|}{\varepsilon_0 |k|}} e^{-|q|z} \quad (3.31)$$

Dès lors on peut calculer l'énergie libre surfacique liée à cette déformation électrostatique :

$$F_{el} = -\frac{\sigma_0^2}{2\varepsilon_0} \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \frac{\zeta^2 q}{1 + \frac{\varepsilon |q|}{\varepsilon_0 |k|}} \quad (3.32)$$

3.3.2 Flambage de l'interface chargée

Étudions maintenant la déformation de l'interface chargée en négligeant sa rigidité de courbure. L'instabilité créée par les interactions électrostatiques est compensée par la tension de surface de l'interface.

Le vecteur d'onde du flambage k est alors donné par la relation :

$$\gamma k^2 = \frac{\sigma_0^2}{\varepsilon_0} \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \frac{\zeta^2 q}{1 + \frac{\varepsilon |q|}{\varepsilon_0 |k|}} \quad (3.33)$$

Deux régimes différents sont à étudier : le cas de fort écrantage ($\kappa \gg k$) lorsque l'eau est très salée, et le cas où il n'y a pas d'écrantage ($\kappa \ll k$).

Dans le régime non écranté ($\kappa \ll k$) on obtient $q \sim k$ et l'expression précédente devient :

$$\gamma k^2 \sim \frac{\sigma_0^2}{2\varepsilon_0} k \quad (3.34)$$

Dans le cas où il y a écrantage ($\kappa \gg k$) et $q \sim \kappa$. On obtient également :

$$\gamma k^2 \sim \frac{\sigma_0^2}{2\varepsilon_0} k \quad (3.35)$$

Ce résultat est remarquable : la longueur de Debye n'intervient pas dans l'expression du vecteur d'onde de flambage et donc la présence de sel dans l'eau n'influe pas sur le flambage de la surface chargée.

En pratique on rencontre ce type d'instabilité dans les expériences où l'on étudie le comportement des électrons sur de l'hélium liquide. Cette instabilité existe pour de faibles densités surfaciques de charge (typiquement $2 \cdot 10^{-5}$ électrons/nm²). Lorsque l'on cherche à augmenter la densité de charge à la surface, la tension de surface ne stabilise plus le phénomène : il y a alors rupture du film d'hélium et fuite des charges vers les électrodes servant à créer le champ qui les maintenait à la surface.

Cette densité limite de charge correspond à une moyenne de deux charges surfaciques pour mille chaînes de polyélectrolytes dans les densités utilisées pour nos expériences.

Monocouche chargée

D'autres calculs ont été effectués dans le cas de monocouches chargées par Lekkerkerker [71] et Winterhalter et Helfrich [72]. Ils ont montré que la rigidité de courbure d'une monocouche est augmentée si elle est chargée (c'est le cas pour des tensioactifs dont la tête polaire est ionisée pour certaines valeurs du pH). Il est montré dans la référence [71] que le module de rigidité de courbure associé à une faible densité de charge σ_0 s'écrit :

$$\kappa_{el} = \frac{3\pi k_B T l_B \sigma_0^2}{2\kappa^3 \varepsilon^2} \quad (3.36)$$

où l_B est la longueur de Bjerrum et κ^{-1} est la longueur de Debye. Cette rigidité apportée par les interactions électrostatiques reste toutefois faible ($\sim k_B T$) pour des couches de tensioactifs ordinaires par rapport à la rigidité habituelle des films ($\sim 30 k_B T$ [71, 7]).

3.4 Flambage d'un film mince élastique

Les matériaux solides élastiques ont fait l'objet d'un grand nombre d'études tant d'un point de vue expérimental que théorique. On peut assimiler une monocouche étalée à l'interface eau/air et fortement comprimée à un mince film élastique posé à la surface de l'eau. Dans l'hypothèse de film mince on considère que l'épaisseur du film est petite devant ses dimensions dans les autres directions. Nous nous plaçons également dans le cas de déformations de faible amplitude. Nous allons dans un premier temps montrer les résultats existant sur les monocouches, puis nous exposerons la détermination de l'équation décrivant la déformation de l'interface, et nous discuterons des solutions possibles de cette équation.

3.4.1 La monocouche élastique

Considérons une monocouche de tensioactifs en phase solide et décrivons son comportement lors d'une déformation de l'interface. Les molécules de la monocouche subissent des forces de rappel s'opposant au cisaillement du film lorsque celui-ci se déforme. Cela se traduit par une contribution supplémentaire à l'énergie libre du film donnée par [73, 74] :

$$F_{cis} = \frac{1}{2} \int (2\mu\sigma_{ij}^2 n + \lambda\sigma_{kk}^2) dS \quad (3.37)$$

Dans cette expression, λ et μ sont les coefficients de Lamé reliés au module élastique E et au coefficient de Poisson ν par : $E = 9\lambda\mu/(3\lambda + \mu)$ et $\nu = (3\lambda - 2\mu)/(3\lambda + 2\mu)$. σ_{ij} est le tenseur des contraintes [75] :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\partial_i u_j + \partial_j u_i + \partial_i \zeta(x_1, x_2) \partial_j \zeta(x_1, x_2)) \quad (3.38)$$

où la position d'une molécule à l'interface est donnée par les coordonnées $(x_1 + u_1, x_2 + u_2, \zeta(x_1, x_2))$ et $\partial_i = \partial/\partial x_i$.

Cette rigidité se traduit par un couplage des fluctuations dans le plan et hors du plan, qui a fait l'objet de nombreuses études théoriques et simulations [73, 74]. Ce couplage entraîne un changement radical du spectre des fluctuations en faisant apparaître un terme en $q^{4-\eta}$. La valeur de l'exposant η , comprise entre 1/2 et 1, est encore controversée [76, 74]. Une étude expérimentale par diffusion des rayons X semble montrer que $\eta = 0.6$ [77].

Cependant ce modèle de monocouche élastique ne permet pas de prédire l'apparition du flambage de la monocouche. Ce flambage a par exemple été mis en évidence par Fradin et collaborateurs [60] par diffusion des rayons X sur une couche d'acide gras rigidifiée par la présence d'ions divalents dans la sous-phase. Ils ont ainsi pu associer le changement dans le spectre des fluctuations à la mesure d'un pic de diffusion dû à ces structures.

Afin de déterminer quelles sont les conditions d'apparition du flambage dans la monocouche, nous allons revenir sur les propriétés élastiques des films minces.

3.4.2 Rappels d'élasticité

Lorsque l'on soumet une plaque à une flexion, les parties à l'extérieur de la plaque subissent une traction alors que les parties à l'intérieur subissent une compression. A l'intérieur de la plaque, il existe une zone appelée "surface neutre" sur laquelle les efforts de traction sont nuls. Dans les calculs qui suivent, nous prendrons alors comme système de coordonnées l'origine en un point quelconque de la surface neutre et le plan (x, y) coïncide avec le plan de la surface neutre non déformée (cf. figure 3.5).

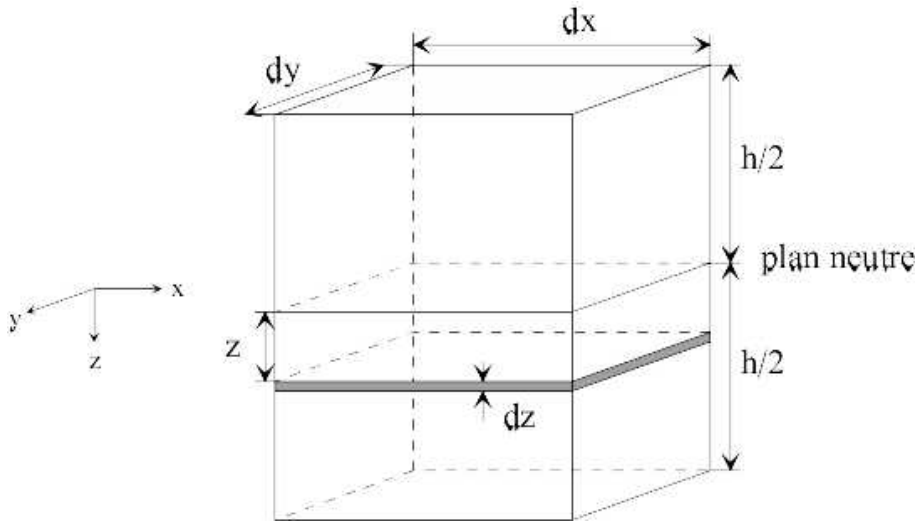


Figure 3.5 – Notations utilisées pour les axes de l'élément de film considéré.

Relation entre les moments de courbure et la déformation

Soient $1/\rho_x$ et $1/\rho_y$ les courbures de la surface neutre selon les plans (z, x) et (z, y) , les élongations d'un petit élément du film situé à une distance z de la surface neutre sont alors :

$$\varepsilon_x = \frac{z}{\rho_x} \quad \varepsilon_y = \frac{z}{\rho_y} \quad (3.39)$$

La loi de Hooke nous donne alors les relations :

$$\varepsilon_x = \frac{1}{E}(\sigma_{xx} - \nu\sigma_{yy}) \quad \varepsilon_y = \frac{1}{E}(\sigma_{yy} - \nu\sigma_{xx}) \quad (3.40)$$

où E et ν sont respectivement le module élastique et le coefficient de Poisson de la plaque. Ces relations s'inversent en :

$$\sigma_{xx} = \frac{Ez}{1-\nu^2} \left(\frac{1}{\rho_x} + \nu \frac{1}{\rho_y} \right) \quad \sigma_{yy} = \frac{Ez}{1-\nu^2} \left(\frac{1}{\rho_y} + \nu \frac{1}{\rho_x} \right) \quad (3.41)$$

L'intégration de chacune de ces contraintes sur l'épaisseur h du film permet de calculer les moments de courbure par unité de longueur suivant y , M_x , et suivant x , M_y :

$$\int_{-h/2}^{h/2} \sigma_{xx} z dy dz = M_x dy \quad \int_{-h/2}^{h/2} \sigma_{yy} z dx dz = M_y dx \quad (3.42)$$

Substituons les expressions (3.41) pour σ_{xx} et σ_{yy} on obtient :

$$M_x = D \left(\frac{1}{\rho_x} + \nu \frac{1}{\rho_y} \right) \quad M_y = D \left(\frac{1}{\rho_y} + \nu \frac{1}{\rho_x} \right) \quad (3.43)$$

où D est la rigidité de flexion du film et s'exprime par :

$$D = \frac{E}{1 - \nu^2} \int_{-h/2}^{h/2} z^2 dz = \frac{Eh^3}{12(1 - \nu^2)} \quad (3.44)$$

Soit ζ la déformation verticale de l'interface. Pour de petites déformations de l'interface, les courbures du film s'écrivent :

$$\frac{1}{\rho_x} = -\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} \quad \frac{1}{\rho_y} = -\frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2} \quad (3.45)$$

On peut alors écrire les équations donnant le profil de la surface en fonction des moments M_x et M_y [78] :

$$M_x = -D\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} + \nu \frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2}\right) \quad M_y = -D\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2} + \nu \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\right) \quad (3.46)$$

Supposons maintenant que la plaque est en plus soumise à une force q verticale, répartie uniformément sur la plaque. Celle-ci va générer au sein de la plaque des contraintes verticales de cisaillement Q_x , Q_y et des moments de torsion M_{xy} et M_{yx} du type :

$$Q_x = \int_{-h/2}^{h/2} \tau_{xz} dz \quad M_{xy} = - \int_{-h/2}^{h/2} \tau_{xy} z dz \quad (3.47)$$

On peut relier le moment de torsion M_{xy} à la déflexion ζ par :

$$M_{xy} = D(1 - \nu) \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial y} \quad (3.48)$$

L'équilibre de la plaque est alors donné par trois équations : l'équilibre des forces selon l'axe vertical et l'équilibre des moments dans les deux directions x et y . Les forces agissant sur l'élément de film sont représentées sur la figure 3.6. Elles se traduisent par :

$$\frac{\partial Q_x}{\partial x} + \frac{\partial Q_y}{\partial y} + q = 0 \quad \frac{\partial M_{xy}}{\partial x} - \frac{\partial M_y}{\partial y} + Q_y = 0 \quad \frac{\partial M_{yx}}{\partial y} - \frac{\partial M_x}{\partial x} - Q_x = 0 \quad (3.49)$$

Ces trois équations se traduisent finalement par l'équation suivante :

$$\frac{\partial^2 M_x}{\partial x^2} - \frac{2\partial^2 M_{yx}}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 M_y}{\partial y^2} + q = 0 \quad (3.50)$$

Remplaçons M_x , M_y , M_{xy} par leurs expressions. On obtient alors l'équation déterminant la déflexion de la surface ζ en fonction de la force verticale q appliquée et de la rigidité de l'interface D [78] :

$$\frac{\partial^4 \zeta}{\partial x^4} + 2\frac{\partial^4 \zeta}{\partial x^2 \partial y^2} + \frac{\partial^4 \zeta}{\partial y^4} - \frac{q}{D} = 0 \quad (3.51)$$

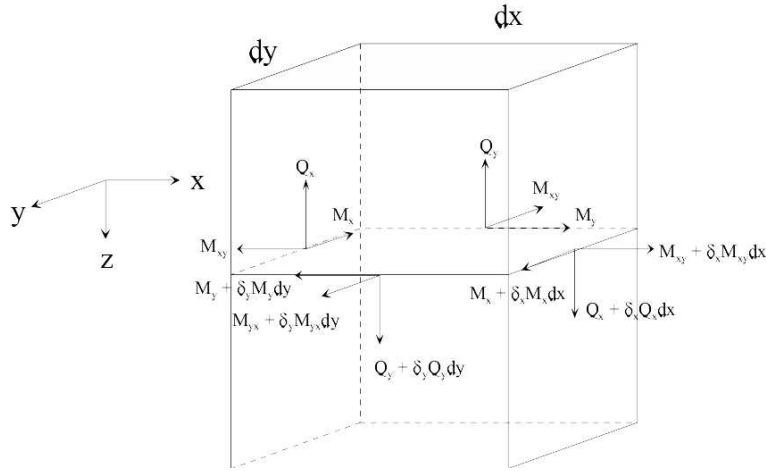


Figure 3.6 – Bilan des forces s'exerçant sur l'élément de film. On note δ_i l'opérateur $\frac{\partial}{\partial i}$.

Dans le cas où la plaque est aussi soumise à une compression latérale N_x , N_y et à un cisaillement N_{xy} on retrouve alors l'expression de Saint-Venant (1843) en calculant la projection de ces forces sur l'axe z :

$$\frac{\partial^4 \zeta}{\partial x^4} + 2 \frac{\partial^4 \zeta}{\partial x^2 \partial y^2} + \frac{\partial^4 \zeta}{\partial y^4} = \frac{1}{D} (q + N_x \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} + N_y \frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2} + 2N_{xy} \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial y}) \quad (3.52)$$

Cette équation n'est valable que dans le cas de petites déformations du film. Pour des déformations plus grandes il faut tenir compte de l'étirement du film. Dans ce cas il est possible de continuer à utiliser cette équation mais les forces N_x , N_y et N_{xy} ne dépendent pas uniquement des forces externes appliquées sur le plan (x, y) mais aussi de l'étirement du plan milieu induit par sa courbure [75].

3.4.3 Flambage du film mince

Nous allons utiliser les résultats établis au paragraphe précédent pour décrire le comportement d'un mince film élastique déposé à la surface de l'eau, faiblement déformé suivant un axe x et soumis à une compression latérale N_x . Il faut alors tenir compte du fait qu'il est maintenu en position horizontale par une sous-phase : l'eau. Le terme q dans l'équation (3.52) doit donc être considéré comme non nul, soit de manière permanente (sous-phase élastique), soit de manière transitoire (sous-phase visqueuse).

Film sur un milieu élastique

Décrivons le comportement d'un film mince placé sur un milieu élastique isotrope [79]. Ce film possède une épaisseur h , une largeur d selon la direction de l'axe y et une longueur infinie

selon l'axe x . Comprimons ce film selon cet axe. L'équation différentielle donnant la déformation du film s'écrit :

$$D \frac{\partial^4 \zeta}{\partial x^4} + P \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} = \sigma_z \quad (3.53)$$

où D désigne la rigidité de flexion du film, P la compression du film ($-N_x$), ζ la déformation dans la direction verticale et σ_z la contrainte verticale (q) exercée par le milieu élastique sur le film en réponse au déplacement vertical du film (ζ).

Une solution de cette équation différentielle peut s'écrire sous la forme d'une onde sinusoïdale de demi-longueur d'onde λ : $\zeta = \zeta_0 \sin(\pi x / \lambda)$. La surface du milieu élastique isotrope doit suivre les déformations du film déposé dessus et la contrainte σ_z s'écrit alors [79, 80] :

$$\sigma_z = -\frac{a}{\lambda} \zeta_0 \sin\left(\frac{\pi x}{\lambda}\right) \quad (3.54)$$

avec $a = \frac{2\pi E_c}{(3-\nu_c)(1+\nu_c)}$ où E_c et ν_c sont le module élastique et le coefficient de Poisson du milieu présent sous le film. Remplaçons σ_z et ζ par leurs expressions dans l'équation différentielle on obtient alors :

$$D \frac{\pi^4}{\lambda^4} - P \frac{\pi^2}{\lambda^2} = -\frac{a}{\lambda} \quad (3.55)$$

Cette équation permet de définir un seuil de compression nécessaire à l'obtention du flambage du film. Pour plus de commodité, écrivons $D = E^* h^3$ et $P = \sigma h$, l'équation précédente se réécrit :

$$\sigma = \pi^2 E^* \left(\frac{h}{\lambda}\right)^2 + \frac{a}{\pi^2} \left(\frac{\lambda}{h}\right) \quad (3.56)$$

La contrainte minimale que l'on doit exercer pour faire flamber le film est alors :

$$\sigma_{cri} = \frac{3}{\sqrt[3]{(3-\nu_c)^2(1+\nu_c)^2}} E_c^{\frac{2}{3}} E^*^{\frac{2}{3}} \quad (3.57)$$

Et la demi-longueur d'onde du flambage s'exprime par :

$$\left(\frac{\lambda}{h}\right)_{cri} = \pi \sqrt[3]{(3-\nu_c)(1+\nu_c)} \left(\frac{E^*}{E_c}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.58)$$

Cette description du flambage permet de mettre en évidence ce qui est communément appelé le plissage, par opposition au flambage tel qu'il a été décrit par Euler. Dans le cas du plissage où le matériau est soumis à des forces extérieures autres que la force de compression, la longueur d'onde caractérisant la déformation du matériau dépend des propriétés élastiques du film et du support et non pas des dimensions du film. De plus, l'apparition de cette déformation dépend d'un seuil de contrainte fonction des caractéristiques des deux milieux [6].

Film sur un milieu visqueux

Sridhar et collaborateurs [81] ont étudié le cas du flambage d'un film mince étalé sur un milieu visqueux de viscosité η et d'épaisseur d . Le film est de dimension infinie dans la direction de la compression (x), de largeur b et d'épaisseur h . Il est soumis à une contrainte σ qui est reliée à la déformation ϵ du film par $\sigma = \epsilon E / (1 - \nu)$. Décrivons la déformation du film par un profil sinusoïdal de faible amplitude $\zeta(x, t) = A(t) \sin(kx)$ et reportons cette forme dans l'équation (3.53). Nous obtenons ($\sigma d = P$) :

$$\sigma_z = (Dk^4 - \sigma h k^2) A(t) \sin(kx) \quad (3.59)$$

Lors de la déformation, le milieu visqueux suit les déformations de l'interface. Une condition aux limites est donc que la vitesse de déformation de l'interface $\partial\zeta/\partial t$ est proportionnelle à la croissance de la contrainte σ_z/η et une longueur caractéristique. Plaçons-nous dans le cas où $d \gg 1/k$, on obtient [82] :

$$\frac{\partial\zeta}{\partial t} = -\frac{\sigma_z}{2\eta k} \quad (3.60)$$

Remplaçons σ_z par son expression (3.59) dans la formule précédente. Nous obtenons l'équation différentielle à laquelle obéit l'amplitude de la perturbation :

$$\frac{\partial A}{\partial t} = \frac{D}{2\eta} \left[\frac{\sigma h}{D} k - k^3 \right] A(t) \quad (3.61)$$

La solution à cette équation différentielle est : $A(t) = A(0)e^{\alpha t}$ où $\alpha = (D/2\eta)(kh\sigma/D - k^3)$. Cette équation ne définit pas de seuil de contrainte pour l'apparition du flambage mais elle en décrit la dynamique d'apparition : en particulier, elle prédit les longueurs d'onde de déformation possibles. Un paramètre intéressant est alors le vecteur d'onde pour lequel la croissance de l'instabilité est la plus rapide :

$$k = \sqrt{\frac{2\sigma h}{D}} \quad (3.62)$$

Ce modèle d'évolution de l'instabilité n'est valable qu'aux temps courts. Lorsque l'amplitude de la déformation devient trop importante, des non-linéarités apparaissent dans l'expression de la déformation du film qui limitent alors la croissance de la déformation [83].

3.5 Conclusion

Ce chapitre nous a permis de dresser un bilan détaillé des instabilités de flambage d'une interface. Les différents mécanismes mis en jeu dépendent en particulier de la nature de l'interface selon que l'on considère une interface fluide recouverte d'une monocouche, une interface chargée ou une interface recouverte d'un film élastique. Si l'on arrive aujourd'hui à rendre compte des cas de flambage de monocouches ou de diverses interfaces à l'aide des différents mécanismes présentés, il est toutefois difficile de prédire quel sera le comportement sous compression d'une monocouche à une interface. Ainsi la monocouche de copolymère est susceptible de présenter chacune des trois caractéristiques décrites alors qu'il n'existe très vraisemblablement qu'un seul mécanisme de déformation. Au chapitre suivant nous décrivons les différentes techniques expérimentales que nous avons utilisées pour mettre en évidence le flambage des monocouches de copolymère. A partir des caractéristiques de ce flambage présentées au chapitre 5 nous proposerons des mécanismes de déformation de l'interface.

Chapitre 4

Méthodes d'observation et de caractérisation des monocouches

Dans ce chapitre nous allons présenter les différentes techniques que nous avons utilisées pour mettre en évidence et caractériser le flambage des monocouches de copolymères diblocs neutres-chargés. Nous avons utilisé différentes méthodes de microscopie (fluorescence, contraste de phase ou Brewster) pour observer et caractériser le flambage des monocouches. Les mesures de diffusion diffuse de rayons X par l'interface nous ont permis de montrer la déformation de l'interface.

4.1 Observation à l'échelle mésoscopique : méthodes optiques

4.1.1 La microscopie de fluorescence

La microscopie de fluorescence [84] utilisée depuis quelques années maintenant dérive directement des méthodes utilisées en biologie. Elle a permis de montrer avec certitude que les transitions de phase des couches de Langmuir de tensioactifs courts G/LE et LE/LC signalées par des plateaux sur les isothermes sont bien des transitions du premier ordre [85].

Lors de la préparation de la solution à étaler à l'interface, on ajoute en très petite quantité ($<1\%$) une sonde fluorescente à l'amphiphile étudié. Cette sonde est elle aussi un amphiphile auquel est greffé un chromophore dont on excite la fluorescence avec une lampe à vapeur de mercure. On observe alors les variations spatiales de la lumière émise par les chromophores à l'aide d'un microscope. Les variations de contraste observées sur les images peuvent alors avoir plusieurs origines.

Le contraste peut venir d'une différence de densité de la sonde à la surface comme par exemple dans le cas des transitions G/LE : la sonde se répartit de la même manière dans les phases gaz et liquide mais à cause des différences de densité entre les deux phases, la phase gaz sera plus sombre que la phase liquide. La variation de contraste peut aussi être liée à une différence de répartition de la sonde entre les deux phases. Ainsi, pour la coexistence entre phase condensée (LC) et phase liquide (LE), la sonde est exclue pour des raisons stériques des phases ordonnées.

La figure 4.1 montre ainsi la coexistence LE/LC d'une monocouche d'acide pentadécanoïque. La phase condensée apparaît en noir et la phase liquide en gris clair.

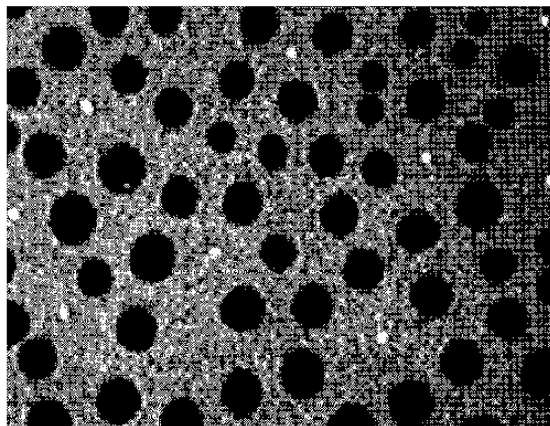


Figure 4.1 – Image obtenue par microscopie de fluorescence de la coexistence entre les phases LE (en gris) et LC (en noir) de l'acide pentadécanoïque. Les dimensions de l'image sont $180 \times 135 \mu m$.

Il est aussi possible d'exciter la fluorescence des molécules sondes à l'aide d'un laser polarisé : l'intensité de fluorescence est alors sensible à l'orientation relative de la polarisation et du moment de transition de la molécule sonde. Si celle-ci conserve une orientation spécifique avec ses voisines, la microscopie de fluorescence en lumière polarisée peut alors fournir des informations sur l'orientation locale des molécules dans les différents domaines [86, 87] comme c'est le cas dans les phases condensées.

Cette technique présente cependant un inconvénient majeur : la molécule sonde est une impureté. Or même si les isothermes ne sont pas affectées par ces impuretés, elles ont un effet critique sur certaines caractéristiques des monocouches. En particulier, la croissance des domaines solides dans les phospholipides semble être influencée par la présence de ces impuretés [88].

4.1.2 La microscopie à l'angle de Brewster

Le principe de l'observation des monocouches à l'angle de Brewster est connu depuis très longtemps. Bouasse [89] rapporte ainsi les expériences réalisées par Lord Rayleigh à l'aide d'un héliostat équipé d'un polariseur à travers lequel il observe l'interface eau/air éclairée à l'incidence de Brewster par le soleil : il constate l'existence d'une bande noire qui présente des bords irisés. "Si la surface de l'eau est recouverte d'une couche de graisse même trop mince pour arrêter les mouvements du camphre, les irisations disparaissent... si la couche de graisse est plus épaisse il y a disparition de la bande noire". Il a fallu cependant attendre le début des années 1990 pour que soient construits les premiers appareils permettant d'observer correctement les monocouches à l'interface eau/air. Ils ont été développés séparément par Meunier et Möbius en 1991 [20, 19]. Cette technique présente l'énorme avantage de s'affranchir de l'addition de sonde fluorescente au

sein de la monocouche et n'apporte pas d'impureté à l'interface. De plus, cette technique est d'une plus grande sensibilité que la fluorescence et a permis entre autre quelques découvertes originales comme l'observation d'une nouvelle phase au sein des acides gras [90].

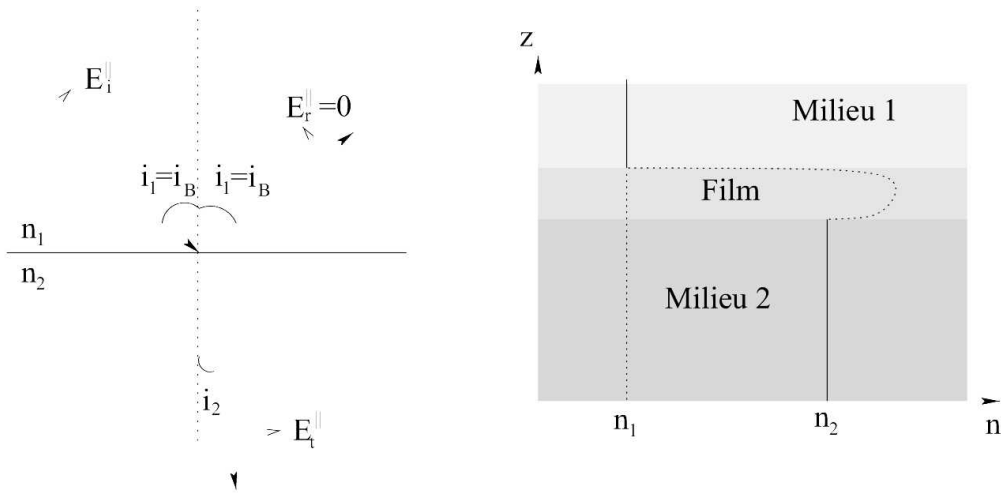
Principe

La microscopie à l'angle de Brewster prend en compte les propriétés de réflexion de la lumière polarisée à une interface entre deux milieux diélectriques différents.

Considérons une onde plane polarisée rectilignement, se propageant d'un milieu 1 vers un milieu 2 avec un angle d'incidence i_1 par rapport à la normale à l'interface (cf. figure 4.2). Une partie de cette onde est réfléchiée par l'interface sous l'angle i_1 tandis qu'une autre partie est réfractée à l'interface et entre dans le milieu 2 sous l'angle i_2 tel que $n_1 \sin i_1 = n_2 \sin i_2$ (loi de Descartes).

Par ailleurs, pour décrire ce qui se passe lorsque la lumière incidente est polarisée, il nous faut utiliser les équations de Maxwell. Elles nous permettent d'obtenir le champ électrique $E_r^{\perp, \parallel}$ réfléchi par l'interface en polarisation \perp (perpendiculaire au plan d'incidence) ou \parallel (parallèle au plan d'incidence) en fonction du champ incident $E_i^{\perp, \parallel}$ et des coefficients de réflexion de l'interface $r_{\perp, \parallel}(i_1)$:

$$E_r^{\perp, \parallel} = r_{\perp, \parallel}(i_1) E_i^{\perp, \parallel} \quad (4.1)$$



Réflexion à l'angle de Brewster

Variation de l'indice en fonction du milieu observé

Figure 4.2 – Principe de la microscopie à l'angle de Brewster et variation de l'indice optique en présence d'une monocouche.

Ces coefficients dépendent à la fois de la polarisation et de l'angle de l'onde incidente avec la normale à l'interface. Ils sont donnés par les relations de Fresnel :

$$r_{\parallel}(i_1) = \frac{n_2 \cos i_1 - n_1 \cos i_2}{n_2 \cos i_1 + n_1 \cos i_2} = \frac{\tan(i_1 - i_2)}{\tan(i_1 + i_2)} \quad (4.2)$$

$$r_{\perp}(i_1) = \frac{n_1 \cos i_1 - n_2 \cos i_2}{n_1 \cos i_1 + n_2 \cos i_2} = -\frac{\sin(i_1 - i_2)}{\sin(i_1 + i_2)} \quad (4.3)$$

La figure 4.3 montre les évolutions de ces deux coefficients en fonction de l'angle d'incidence. On constate que le coefficient r_{\parallel} ne varie pas de façon monotone et qu'il s'annule pour l'angle de Brewster i_B .

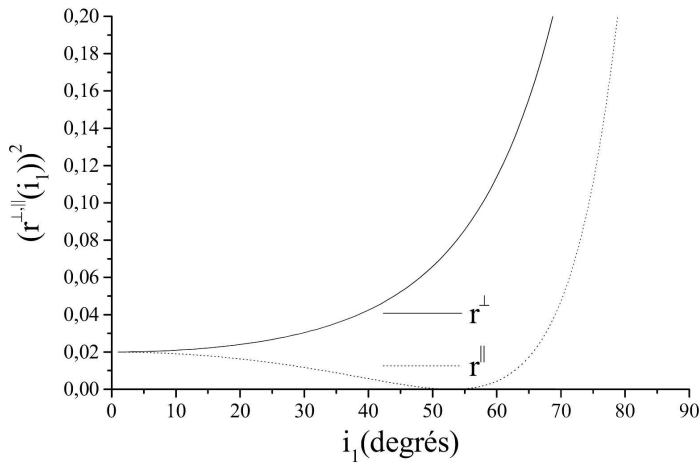


Figure 4.3 – Variation des coefficients de réflexion avec l'angle d'incidence dans le cas d'une interface eau/air.

Cet angle est défini par $i_B + i_2 = \pi/2$. En effet, l'onde incidente induit dans le milieu 2 des dipôles qui ne rayonnent pas dans la direction de leur axe ($i_2 \pm \pi/2$) ; c'est pourquoi le coefficient de réflexion dans cette direction est nul. On peut aussi écrire :

$$i_B = \arctan\left(\frac{n_2}{n_1}\right). \quad (4.4)$$

La microscopie à l'angle de Brewster consiste à faire l'image de la surface de l'eau éclairée à l'angle de Brewster par une lumière polarisée \parallel . Déposons alors une monocouche à l'interface : ce film change la nature de l'interface en introduisant une couche au sein de laquelle l'indice passe continûment de n_1 à n_2 (cf. figure 4.2). L'intensité réfléchie est alors non nulle. Lorsque la couche est peu dense, comme c'est le cas en phase gaz pour les amphiphiles courts, on peut considérer que l'interface est idéale : le fond de l'image est noir. Dès que la densité de la monocouche augmente, l'interface devient moins parfaite : l'intensité réfléchie augmente. A l'angle de Brewster, le

coefficient de réflexion d'une onde polarisée \parallel sur une interface dont l'indice optique $n(z)$ varie continuellement entre deux valeurs n_1 et n_2 est donné par la relation [19] :

$$r_{\parallel}^2(i_B) = r_{\perp}^2(i_B) \times \frac{\pi^2 (n_1^2 + n_2^2)}{\lambda^2 (n_1^2 - n_2^2)} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{(n(z)^2 - n_1^2)(n(z)^2 - n_2^2)}{n(z)^2} dz \right)^2. \quad (4.5)$$

Cette formule montre que l'intensité réfléchie par une monocouche déposée à l'interface eau/air dépend à la fois de sa densité ($n(z)$) et de son épaisseur (bornes d'intégration). Il est alors possible de distinguer monocouches et multicouches, ou des phases de densités différentes. De plus, en utilisant un analyseur placé devant la caméra, il est possible de détecter l'éventuelle anisotropie des domaines observés. Cette technique de fond noir est donc sensible à de faibles irrégularités de la surface. La profondeur sur laquelle l'interface est sondée dépend alors de l'épaisseur de la monocouche.

Le microscope à l'angle de Brewster

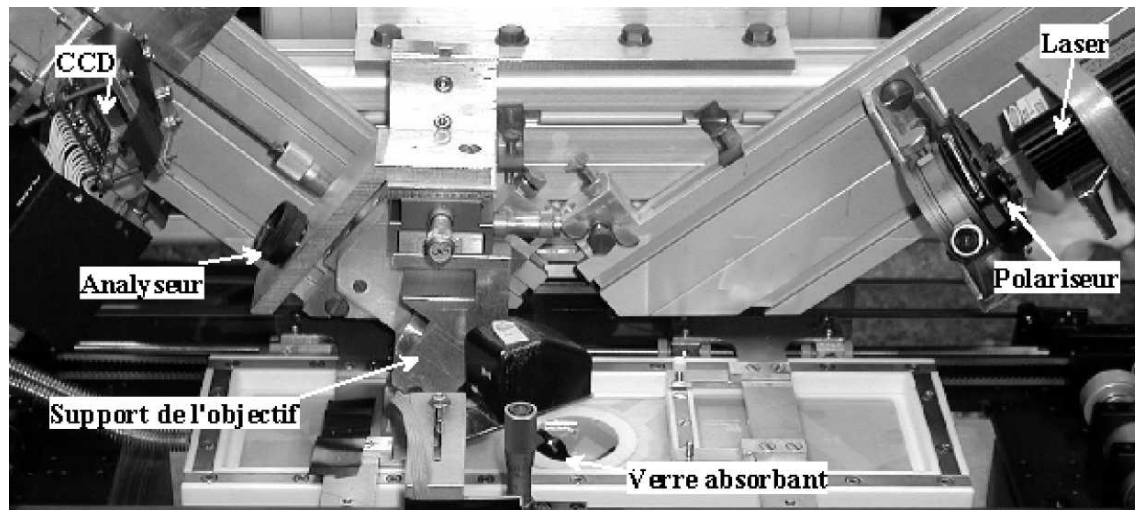
Le microscope à l'angle de Brewster que nous avons utilisé a été construit au laboratoire par Gilbert Zalczer et Alan Braslau. Un schéma et une photographie du montage sont présentés à la figure 4.4. Nous allons en décrire les différents éléments et son principe de fonctionnement.

Un faisceau laser de longueur d'onde 532 nm, de puissance 100 mW et de diamètre ~ 1 mm est utilisé pour éclairer la monocouche. Il est polarisé parallèlement à l'interface par un polariseur P avant d'être réfléchi par l'interface. Cet ensemble est orienté de telle sorte que son angle d'incidence soit égal à l'angle de Brewster de l'eau ($i_B = 53^\circ$).

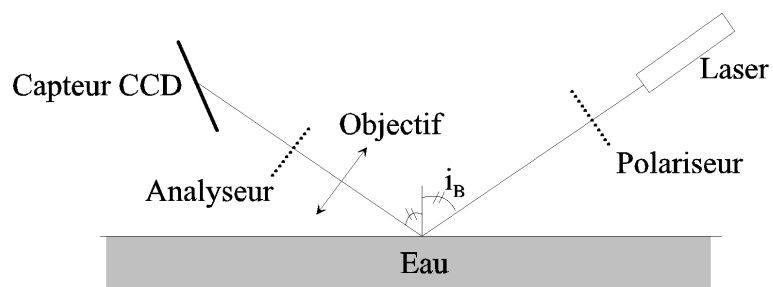
La majeure partie de la lumière est réfractée dans l'eau et conduit alors à un bruit de fond parasite. Afin de limiter ce phénomène, on utilise la cuve possédant un puits dans lequel on place un morceau de verre absorbant.

La partie réfléchie par l'interface passe par un objectif O dont la position est réglable afin d'obtenir une bonne focalisation. Le faisceau est ensuite recueilli par une caméra CCD connectée à un moniteur vidéo qui permet de suivre l'évolution du film en temps réel.

Cette technique est d'une très grande sensibilité (on peut détecter des variations de l'inclinaison des molécules) mais reste limitée à l'observation de domaines de la taille du micromètre. Son principal inconvénient réside dans le fait que l'on observe la surface sous un angle non nul : la profondeur de champ de l'objectif limite la surface sur laquelle l'image de l'interface est au point. Plusieurs astuces ont été développées pour y remédier. On peut balayer la surface bande par bande en déplaçant l'objectif du microscope comme l'ont fait Meunier et collaborateurs [19]. Une autre solution consiste à incliner le capteur CCD de telle sorte que l'image de la surface d'eau par l'objectif soit exactement dans le plan du capteur. L'image est alors parfaitement au point sur la surface et la distorsion due à l'observation inclinée peut être facilement corrigée par un traitement d'image. C'est cette dernière méthode que nous avons retenue. Cependant la présence d'un capot de protection sur le capteur ne nous a pas permis de l'incliner suffisamment et a donc limité notre surface de mise au point à $300 \times 500 \mu\text{m}$ (LxH). La figure 4.5 est une image d'une monocouche



(a)



(b)

Figure 4.4 – (a) Photographie du microscope à l'angle de Brewster du laboratoire. (b) Schéma du microscope à l'angle de Brewster du laboratoire et de ces différents éléments.

d'acide pentadécanoïque à la coexistence de phase LE/LC réalisée dans ces conditions. Les domaines de la phase LC apparaissent en clair sur l'image et leur forme normalement circulaire montre la distorsion de l'image. De même, la zone de netteté de l'image est limitée au centre.

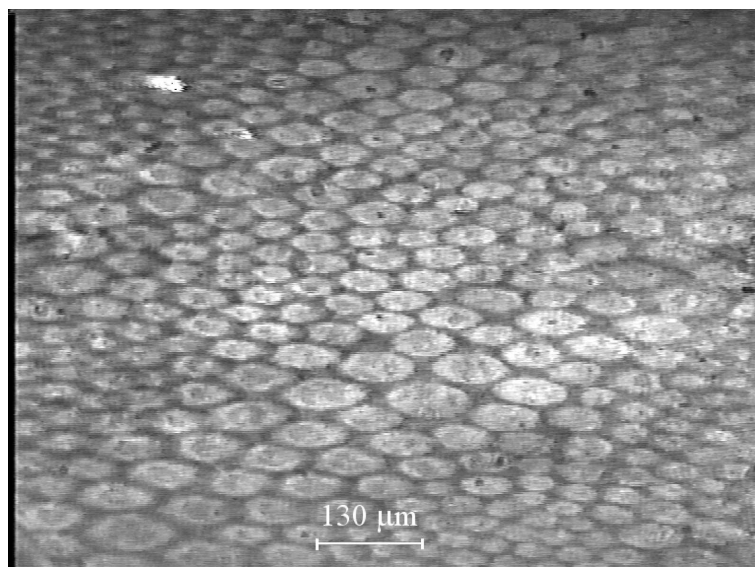


Figure 4.5 – Image à l'angle de Brewster d'une monocouche d'acide pentadécanoïque à la coexistence LE/LC . Le contraste est inversé par rapport aux images de microscopie de fluorescence : la phase LE est noire tandis que la phase LC est en gris clair.

4.1.3 La microscopie optique par contraste de phase

La microscopie par contraste de phase [91] est souvent utilisée pour observer des objets transparents seulement caractérisés par des variations de la phase dues, soit à de petites variations locales d'indice soit à des petites variations d'épaisseur. On rencontre généralement ce genre d'objets en optique lorsque l'on observe des préparations transparentes non colorées.

Amplitude lumineuse d'un objet de phase

Observons (cf figure 4.6) à l'aide d'un objectif O_1 un objet transparent P , présentant des variations d'indice ou d'épaisseur en grandissement unité. Cet objet est éclairé par une source lumineuse monochromatique S placée à l'infini sur l'axe du système. L'image de la source lumineuse se fait en S' dans le plan focal de l'objectif O_1 où est placé un autre objectif O_2 qui donne en P' une image de l'objet P .

Au point $N(x,y)$ de l'objet, l'amplitude lumineuse et la phase peuvent être représentées par une fonction complexe $f(x,y)$ s'écrivant sous la forme :

$$f(x,y) = A(x,y)e^{i\phi(x,y)} \quad (4.6)$$

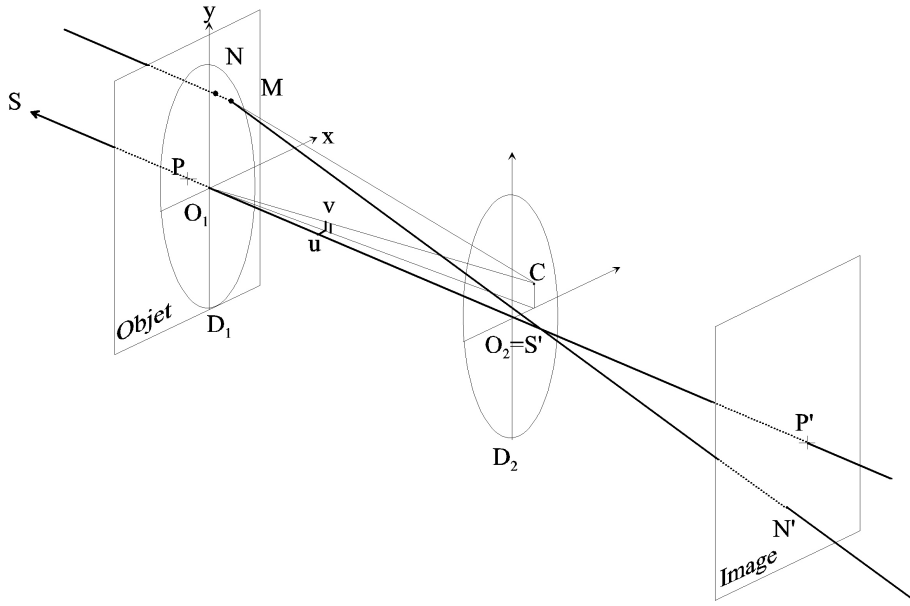


Figure 4.6 – Illustration du dispositif permettant l'observation d'un objet de phase.

où $A(x, y)$ représente l'amplitude lumineuse et $\phi(x, y)$ la phase au point N. L'objet étant parfaitement transparent seule la phase varie localement. L'amplitude $g(u, v)$ en un point C quelconque du plan focal de O_1 est donnée par :

$$g(u, v) = \int_{D_1} f(x, y) e^{-ik(ux+vy)} dx dy \quad (4.7)$$

avec $k = 2\pi/\lambda$. Choisissons comme origine des phases la moyenne définie par la condition :

$$\int_{D_1} \sin \phi dx dy = 0 \quad (4.8)$$

Soit m la valeur moyenne de $\cos \phi$ à l'intérieur du contour D_1 , $g(u, v)$ se réécrit en :

$$g(u, v) = m \int_{D_1} e^{-ik(ux+vy)} dx dy + \int_{D_1} [(\cos \phi - m) + i \sin \phi] e^{-ik(ux+vy)} dx dy \quad (4.9)$$

Le premier terme représente la figure de diffraction de l'onde parfaite limitée par le contour D_1 et le deuxième terme est dû à la lumière diffractée par les variations de phase de l'objet. Ce second terme est nul au point O_2 et montre que la lumière diffractée s'étale autour de la tache centrale due à l'onde parfaite. Supposons que l'objectif O_2 ait une ouverture infinie, on peut alors calculer l'amplitude en un point quelconque de l'image $f'(x', y')$:

$$f'(x', y') = \int_{D_2} g(u, v) e^{-ik(ux'+vy')} du dv \quad (4.10)$$

Soit :

$$f'(x', y') = m + [(\cos \phi - m) + i \sin \phi] \quad (4.11)$$

Pour des objets présentant de faibles variations de phase (on néglige les termes du second ordre en ϕ) l'amplitude complexe en un point quelconque de l'image s'écrira :

$$f'(x', y') = 1 + i\phi \quad (4.12)$$

Dans ce cas l'intensité est la même en tout point de l'image et les variations de phase ne sont pas visibles.

Méthodes d'observation de l'objet de phase

On peut utiliser plusieurs méthodes pour observer un objet présentant un contraste de phase : les plus utilisées sont la méthode de Foucault, la strioscopie, le défaut de mise au point et le contraste de phase. Nous ne présenterons que ces deux dernières techniques.

Le contraste de phase. Cette méthode est la méthode donnant le meilleur contraste final. Pour transformer intégralement les variations de phase en variations d'amplitude il suffit de changer la phase de l'onde parfaite de $\frac{\pi}{2}$ par rapport à la phase de l'onde diffractée par les irrégularités de l'objet. Ainsi, si l'on retarde de $\frac{\pi}{2}$ l'onde diffractée, on obtient :

$$f'(x', y') = 1 + \phi \quad (4.13)$$

Et l'intensité mesurée est donnée par :

$$I = (f'(x', y'))^2 = 1 + 2\phi \quad (4.14)$$

Pratiquement on réalise le changement de phase de l'onde directe en plaçant en O_2 une petite lame transparente dite lame de phase d'épaisseur optique ne adéquate. Si cette lame est telle que $(n - 1)e = \frac{\lambda}{4}$ alors la lumière qui traverse la lame de phase est retardée de $\frac{\lambda}{4}$ et donc déphasée de $\frac{\pi}{2}$.

Notre microscope n'étant pas équipé pour réaliser ce type de mesure, nous allons utiliser la méthode du défaut de mise au point.

Le défaut de mise au point [92]. La méthode consiste à s'écarter très légèrement du plan de mise au point de façon à modifier la distribution des phases de l'image et observer une structure. On doit faire très attention à l'interprétation de telles images car elles ne permettent pas toujours de tirer des conclusions quand à la forme réelle de l'objet. La figure 4.7 montre ainsi deux images d'un même objets de phase. En contraste de phase on observe très clairement une bande verticale tandis qu'en défaut de mise au point on observe une bande sombre plus large et ainsi que deux bandes plus claires de part et d'autre. L'observation d'une telle image peut conduire à une interprétation éronnée de deux objets de phase. Ainsi, pour percevoir l'image la plus réaliste de l'objet que l'on observe, il faut se rapprocher le plus près possible de la mise au point exacte. Nous avons

donc utilisé cette méthode et comparé nos résultats avec les observations à l'aide du microscope à l'angle de Brewster pour être sûr de l'interprétation des images que nous avons observées.

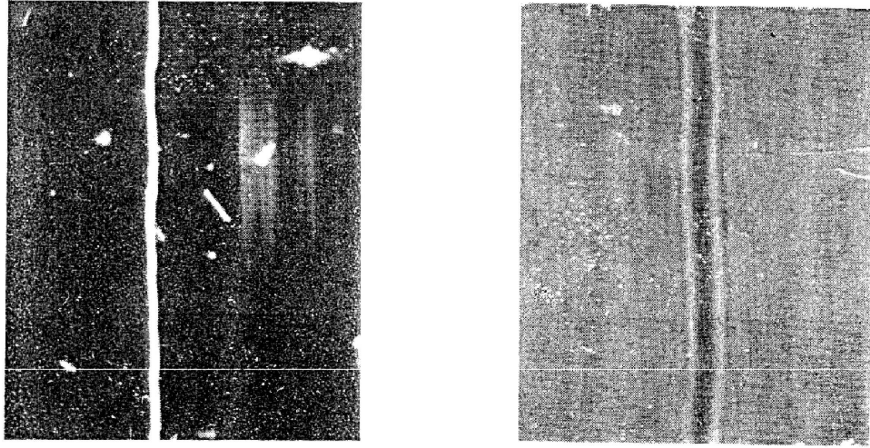


Figure 4.7 – Images d'un objet (un simple bande verticale) par contraste de phase et par défaut de mise au point, d'après le référence [91].

4.2 La diffusion des rayons X : sonde à l'échelle moléculaire

Les rayons X sont devenus, depuis l'émergence des nouvelles sources synchrotron (début des années 80), un moyen incontournable dans l'étude des monocouches à l'interface eau/air. Ils ont ainsi permis de mettre en évidence les structures intermoléculaires des monocouches ou des variations d'angle d'inclinaison de molécules à l'interface [93, 94]. Dans cette section nous allons nous intéresser à la diffusion de surface des rayons X : on illumine la surface par un faisceau monochromatique de photons X et on mesure l'intensité lumineuse diffusée dans une direction donnée.

Dans toute cette section nous écrirons une onde plane comme suit : $Ae^{+i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}$ (notation utilisée en cristallographie). La figure 4.8 montre la géométrie expérimentale que nous avons considérée. L'interface est donnée par le plan (x, y) . La direction d'observation est donnée par le transfert de vecteur d'onde :

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_{dif} - \mathbf{k}_{in}$$

où \mathbf{k}_{in} et \mathbf{k}_{dif} sont les vecteurs d'onde des faisceaux incident et diffusé. Ils ont tous les deux le même module $k_0 = 2\pi/\lambda$. Le faisceau X de longueur d'onde λ arrive sur l'interface avec un angle d'incidence θ_{in} et il est étudié dans la direction donnée par l'angle de diffusion θ_{dif} et l'azimut de diffusion ψ . $q_{||}$ et q_z sont les projections de \mathbf{q} respectivement dans le plan de l'interface et sur l'axe vertical.

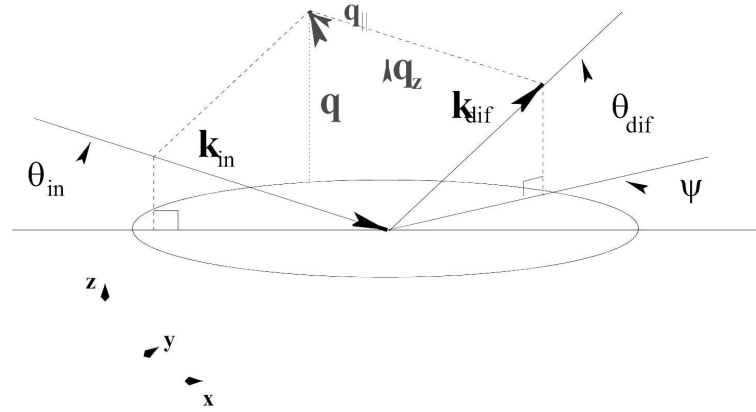


Figure 4.8 – Géométrie des expériences de diffusion de rayons X.

Dans cette section nous allons présenter brièvement comment les rayons X interagissent avec la matière et le calcul de l'intensité diffusée par une interface. Le lecteur trouvera de plus amples renseignements, notamment en ce qui concerne les calculs, dans les références [95, 96, 11, 97].

4.2.1 Les rayons X à l'interface eau/air

Généralement on décrit la propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu diélectrique au moyen d'un indice de réfraction. Dans le domaine du visible, on rend compte des interactions entre les ondes électromagnétiques et la matière via un indice optique réel. A cause de leur haute énergie, le calcul de l'indice optique pour les rayons X conduit alors à un indice complexe donné par l'expression suivante : $n = 1 - \delta - i\beta$. Pour un milieu de densité électronique ρ_e , et de coefficient d'absorption μ , les coefficients δ et β sont donnés par :

$$\delta = \frac{\lambda^2 r_e \rho_e}{2\pi} \quad \beta = \frac{\mu \lambda}{4\pi} \quad (4.15)$$

où λ est la longueur d'onde du photon X et $r_e = e^2/(4\pi\epsilon_0 m_e c^2)$ est le rayon classique de l'électron ($2.818 \cdot 10^{-15}$ m). Ainsi pour une énergie de photon de 8 keV ($\lambda = 0.1545$ nm), qui est l'énergie que nous avons utilisée, on obtient $\delta = 3.62 \cdot 10^{-6}$ et $\beta = 1.23 \cdot 10^{-8}$ pour l'eau. Nous allons considérer par la suite que l'indice de l'air vaut 1 (même si ce n'est pas rigoureusement exact).

Étudions ce qui se passe à l'interface eau/air. Soient n_1 ($=1$) et n_2 les parties réelles des indices respectif de l'air et de l'eau. On a $n_2 < n_1$ car la densité électronique de l'air est très inférieure à celle de l'eau. D'après les relations de Descartes, il existe alors une valeur de l'angle d'incidence θ_c pour laquelle le faisceau incident est complètement réfléchi par l'interface. En négligeant l'absorption par le milieu on obtient $\theta_c = \sqrt{2\delta}$, que l'on appelle angle critique de réflexion totale. A l'interface eau/air et pour une énergie de photon de 8 keV cet angle vaut 2.7 mrad.

Pour des angles plus petits que l'angle critique θ_c , il n'existe plus de faisceau réfracté mais il reste une onde évanescente qui se propage le long de l'interface et dont l'amplitude décroît

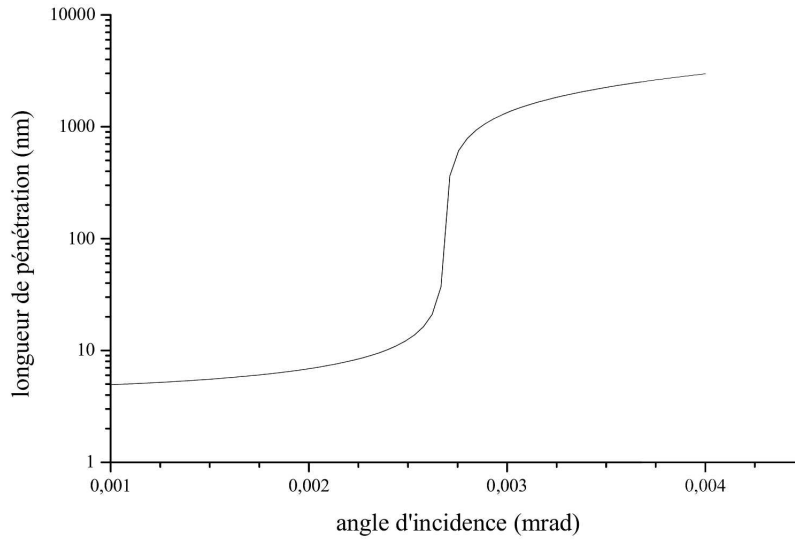


Figure 4.9 – Variations avec l'angle d'incidence de la longueur de pénétration d'un faisceau de rayons X à 8 keV arrivant à l'interface eau/air.

exponentiellement lorsque l'on s'éloigne de l'interface. La profondeur de pénétration τ d'une telle onde est alors :

$$\tau = \frac{\lambda\sqrt{2}}{4\pi} \frac{1}{\sqrt{\sqrt{(\theta_i^2 - 2\delta)^2 + 4\beta^2} - (\theta_i^2 - 2\delta)}} \quad (4.16)$$

La profondeur de pénétration du faisceau dépend ainsi des caractéristiques du milieu diffusant (δ et β), de l'angle d'incidence et de la longueur d'onde du faisceau incident. Pour un faisceau X de 8 keV arrivant à l'interface, la figure 4.9 nous montre deux régimes différents : pour un angle d'incidence inférieur à $\theta_c = 2.7 \text{ mrad}$ le faisceau ne pénètre l'interface que sur une faible épaisseur (10 nm). Pour un angle d'incidence plus grand que θ_c , le faisceau pénètre l'interface sur des profondeurs supérieures au micromètre.

Le choix de l'angle d'incidence est très important pour les expériences que l'on désire réaliser. L'observation de l'interface doit se faire à un angle d'incidence inférieur à l'angle critique θ_c pour limiter la profondeur de pénétration du faisceau et n'observer que les corrélations de densité de l'interface et non celles du volume. C'est pourquoi l'on appelle cette technique "diffusion de surface sous incidence rasante".

4.2.2 Diffusion par une interface

Section efficace différentielle de diffusion

Nous allons présenter les différentes étapes du calcul de l'intensité diffusée par une interface plane. Nous déterminerons dans un premier temps l'expression du champ électrique diffusé par l'interface, puis l'approximation de Born et enfin la section efficace différentielle de diffusion, c'est à dire la puissance rayonnée par unité d'angle solide et par unité de flux incident dans une direction donnée. Un descriptif complet du calcul peut être obtenu dans la référence [95]. Soit \mathbf{E}_{in} le champ de l'onde incidente, au voisinage de l'interface, au sein du milieu 2. Le champ électrique s'écrit comme la somme du champ incident et du champ diffusé :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_{in} + \mathbf{E}_{dif}. \quad (4.17)$$

Le champ diffusé représente la somme des champs rayonnés par les dipôles induits au sein du milieu 2 par le champ incident. La grandeur de la polarisation ainsi créée dépend du champ et du contraste local et s'écrit : $\mathbf{P} = -4\pi r_e \delta\rho_e(\mathbf{r}')\mathbf{E}(\mathbf{r}')$ où $\delta\rho_e(\mathbf{r}')$ est la densité électronique du milieu 2. En supposant le détecteur placé loin de la surface (approximation de champ lointain), le champ diffusé s'écrit :

$$\mathbf{E}_{dif}(\mathbf{R}) = -\frac{e^{-ik_0 R}}{R} \int r_e \delta\rho_e(\mathbf{r}') \mathbf{E}_\perp(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{k}_{dif} \cdot \mathbf{r}'} d\mathbf{r}' \quad (4.18)$$

où $\mathbf{E}_\perp(\mathbf{r}') = \mathbf{E}(\mathbf{r}') - \mathbf{n} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}') \mathbf{n}$ représente la composante du champ électrique qui est perpendiculaire à la direction de propagation \mathbf{n} donnée par \mathbf{R}/R .

On peut ensuite, en restant dans le cadre de l'approximation de champ lointain, considérer que le champ électrique se comporte comme une onde plane. Calculer la section efficace différentielle de diffusion revient à calculer le flux de vecteur de Poynting \mathbf{S} à travers une surface dS placée à la position \mathbf{R} du détecteur. Le vecteur de Poynting ($\mathbf{S} = \mathbf{E} \times \mathbf{B}^*/2$) s'écrit alors :

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2\mu_0 c} |\mathbf{E}_{dif}(\mathbf{R})|^2 \mathbf{n}. \quad (4.19)$$

Le flux de vecteur de Poynting par unité de flux incident nous donne alors la section efficace différentielle de diffusion :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{r_e^2}{|\mathbf{E}_{in}|^2} \left| \int \delta\rho_e(\mathbf{r}') \mathbf{E}_\perp(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{k}_{dif} \cdot \mathbf{r}'} d\mathbf{r}' \right|^2 \quad (4.20)$$

Le calcul exact du champ \mathbf{E} dans le milieu diffusant n'est cependant pas aisé. On fait généralement l'approximation de Born qui consiste à remplacer \mathbf{E} par \mathbf{E}_{in} . En effet, dans le domaine d'énergie des rayons X le contraste de permittivité est faible ($\delta \sim 10^{-6}$) et le champ diffusé est très petit par rapport au champ incident. Pour une onde plane incidente $\mathbf{E}_{in} e^{-i\mathbf{k}_{in} \cdot \mathbf{r}}$, on peut écrire la composante perpendiculaire du champ sous la forme : $|\mathbf{E}_{\perp in}| = E_{in} \mathbf{e}_{in} \cdot \mathbf{e}_{dif} e^{-i\mathbf{k}_{in} \cdot \mathbf{r}}$

avec $\mathbf{e}_{in} = \frac{\mathbf{E}_{in}}{E_{in}}$ et $\mathbf{e}_{dif} = \frac{\mathbf{E}_{dif}}{E_{dif}}$, les vecteurs directeurs du champ incident et du champ diffusé. L'expression (4.20) devient :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{r_e^2 E_{in}^2}{|\mathbf{E}_{in}|^2} (\mathbf{e}_{in} \cdot \mathbf{e}_{dif})^2 \left| \int \delta\rho_e(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}_{dif} - \mathbf{k}_{in}) \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \right|^2 \quad (4.21)$$

C'est à dire en faisant apparaître le transfert de vecteur d'onde [11] :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_e^2 (\mathbf{e}_{in} \cdot \mathbf{e}_{dif})^2 \left| \int \delta\rho_e(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \right|^2. \quad (4.22)$$

Réflexion par une interface plane parfaite

Supposons une interface séparant deux milieux semi-infinis : l'équation (4.22) se réécrit :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_e^2 \delta\rho_e^2 \mathbf{e}_{in} \cdot \mathbf{e}_{dif} \int_{-\infty}^{z(\mathbf{r}_{\parallel})} dz \int_{-\infty}^{z(\mathbf{r}'_{\parallel})} dz' \int d\mathbf{r}_{\parallel} \int d\mathbf{r}'_{\parallel} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \quad (4.23)$$

On peut alors intégrer cette équation selon z et z' :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{r_e^2 \delta\rho_e^2}{q_z^2} \mathbf{e}_{in} \cdot \mathbf{e}_{dif} \int d\mathbf{r}_{\parallel} \int d\mathbf{r}'_{\parallel} e^{i\mathbf{q}_{\parallel} \cdot (\mathbf{r}_{\parallel} - \mathbf{r}'_{\parallel})} e^{iq_z(z(\mathbf{r}_{\parallel}) - z(\mathbf{r}'_{\parallel}))} \quad (4.24)$$

Si l'on suppose que le profil de la surface peut être décrit par un processus aléatoire homogène et ergodique, on peut remplacer l'intégration sur la surface par une moyenne d'ensemble : $\int f(\mathbf{r}_{\parallel}) d\mathbf{r}_{\parallel} = A \langle f \rangle$ où A est l'aire éclairée par le faisceau de rayons X. L'équation (4.24) devient :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{r_e^2 \delta\rho_e^2 A}{q_z^2} \mathbf{e}_{in} \cdot \mathbf{e}_{dif} \int d\mathbf{r}_{\parallel} e^{i\mathbf{q}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \left\langle e^{-iq_z[z(\mathbf{r}_{\parallel}) - z(0)]} \right\rangle \quad (4.25)$$

En supposant une densité de probabilité en z gaussienne, on obtient :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{r_e^2 \delta\rho_e^2 A}{q_z^2} \mathbf{e}_{in} \cdot \mathbf{e}_{dif} \int d\mathbf{r}_{\parallel} e^{i\mathbf{q}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} e^{-\frac{1}{2} q_z^2 \langle [z(\mathbf{r}_{\parallel}) - z(0)]^2 \rangle} \quad (4.26)$$

Dans le cas d'une surface parfaitement plane, la valeur moyenne dans l'expression (4.26) vaut zéro sur toute la surface et la section efficace de diffusion vaut alors :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{4\pi^2 r_e^2 \delta\rho_e^2 A}{q_z^2} \mathbf{e}_{in} \cdot \mathbf{e}_{dif} \delta(\mathbf{q}_{\parallel}) \quad (4.27)$$

Comme on pouvait le prévoir, l'intensité diffusée par une surface parfaitement plane se limite à une distribution de Dirac dans la direction de la réflexion de Fresnel (appelée aussi direction spéculaire) : on retrouve la loi de Descartes et toute l'intensité est réfléchiée dans la direction telle que $i_1 = i_2$. Cependant, dans la réalité, aucune interface n'est parfaitement plane.

Réflexion par une interface plane rugueuse

Dans le cas d'une interface rugueuse, il est possible d'exprimer la relation (4.26) en fonction de grandeurs statistiques décrivant la rugosité de cette interface, la hauteur quadratique moyenne ς et la fonction de corrélation des hauteurs $C_{zz}(\mathbf{r}_{\parallel})$. Elles sont données par [95] :

$$\varsigma^2 = \langle z^2 \rangle = \lim_{A \rightarrow \infty} \frac{1}{A} \int_A z^2(\mathbf{r}_{\parallel}) d\mathbf{r}_{\parallel} \quad (4.28)$$

$$C_{zz}(\mathbf{r}_{\parallel}) = \langle z(0)z(\mathbf{r}_{\parallel}) \rangle = \lim_{A \rightarrow \infty} \frac{1}{A} \int_A z(\mathbf{r}'_{\parallel})z(\mathbf{r}'_{\parallel} + \mathbf{r}_{\parallel}) d\mathbf{r}'_{\parallel} \quad (4.29)$$

La section efficace de diffusion devient alors :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{r_e^2 \delta \rho_e^2 A}{q_z^2} \mathbf{e}_{in} \cdot \mathbf{e}_{dif} e^{-q_z^2 \varsigma^2} \int d\mathbf{r}_{\parallel} e^{q_z^2 C_{zz}(\mathbf{r}_{\parallel})} e^{i\mathbf{q}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \quad (4.30)$$

Il est possible de séparer cette expression en deux parties distinctes : la composante spéculaire qui est la partie réfléchie dans la direction de Fresnel (cf. équation (4.27)) et la composante de diffusion diffuse en dehors de cette direction. C'est cette dernière composante qui nous intéresse tout particulièrement car elle contient l'information sur $C_{zz}(\mathbf{r}_{\parallel})$. Elle s'exprime par :

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{dif} = \frac{r_e^2 \delta \rho_e^2 A}{q_z^2} \mathbf{e}_{in} \cdot \mathbf{e}_{dif} e^{-q_z^2 \varsigma^2} \int d\mathbf{r}_{\parallel} (e^{q_z^2 C_{zz}(\mathbf{r}_{\parallel})} - 1) e^{i\mathbf{q}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}}. \quad (4.31)$$

Les différentes expressions que nous avons obtenues pour une interface simple sont généralisables à un milieu à n strates qui représente souvent mieux le cas réel. Pour une monocouche d'acide gras par exemple, l'interface sera bien modélisée par l'introduction de deux couches intermédiaires entre l'air et l'eau. Plusieurs types d'expériences peuvent alors être réalisées à l'interface suivant les composantes de $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ que l'on désire mesurer.

Les expériences de réflectivité consistent en la mesure de l'intensité réfléchie dans la direction spéculaire en fonction de l'angle d'incidence. Il est possible, connaissant les différentes valeurs de ρ_e de chaque strate, de déterminer l'épaisseurs et la rugosité (ς) de chaque strate.

Les expériences de diffusion diffuse consistent au contraire à mesurer l'intensité réfléchie en dehors de la direction spéculaire pour un angle d'incidence donné. Elles donnent accès aux corrélations des hauteurs au sein des différentes strates et à leur rugosité.

Approximation DWBA

Dans le cas d'une diffusion sous incidence rasante, l'approximation de Born n'est plus valable car il faut tenir compte des problèmes de diffusion multiple. En effet, dans l'approche de Born, le champ incident qui interagit avec la surface est calculé comme si les objets diffusants n'avaient pas d'effet. Or c'est l'onde évanescence qui par diffraction donne des informations sur la structure bidimensionnelle de l'interface. Une autre approche est alors utilisée : l'approximation DWBA (Distorted Wave Born Approximation) qui est une méthode de calcul par perturbations. Dans le cadre de cette approximation la variation d'indice à l'interface n'est plus abrupte mais une

succession de pas constitués par des d'interfaces parfaitement planes. On utilise alors une méthode itérative pour calculer le champ. La différence majeure dans l'état de référence est le fait que la composante normale du vecteur d'onde dépend de l'indice local [98] :

$$k_{zi} = k_0 \sqrt{\sin^2 \theta - \sin^2 \theta_{ci}} \quad (4.32)$$

où $\theta_{ci} = \sqrt{2(1 - n_i)}$ est l'angle critique de réflexion totale externe sur le milieu i.

Dans le cas simple d'une seule interface rugueuse, l'expression (4.31) fait alors apparaître les coefficients de Fresnel de transmission $\tau_{1/2}^{in}$, et de réflexion $\tau_{1/2}^{dif}$ de l'interface pour respectivement l'angle d'incidence θ_{in} et l'angle de diffusion θ_{dif} :

$$\tau_{1/2}^{in} = \frac{2\theta_{in}}{\theta_{in} + \sqrt{\theta_{in}^2 - 2\delta}} \quad \tau_{1/2}^{dif} = \frac{2\theta_{dif}}{\theta_{dif} + \sqrt{\theta_{dif}^2 - 2\delta}} \quad (4.33)$$

L'équation (4.31) se transforme finalement en :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{r_e^2 \delta \rho_e^2 A}{q_z^2} \mathbf{e}_{in} \cdot \mathbf{e}_{dif} e^{-q_z^2 \zeta^2} |\tau_{1/2}^{in}|^2 |\tau_{1/2}^{dif}|^2 \int d\mathbf{r}_{\parallel} (e^{q_z^2 C_{zz}(\mathbf{r}_{\parallel})} - 1) e^{i\mathbf{q}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \quad (4.34)$$

Les calculs réalisés dans le cadre de l'approximation DWBA donnent de meilleurs résultats que ceux de l'approximation de Born en particulier au voisinage de l'angle critique de réflexion totale [99]. Cette méthode est celle que nous avons utilisé pour traiter nos données de diffusion diffuse des rayons X sur les films de copolymères [96].

4.2.3 L'intensité diffusée mesurée

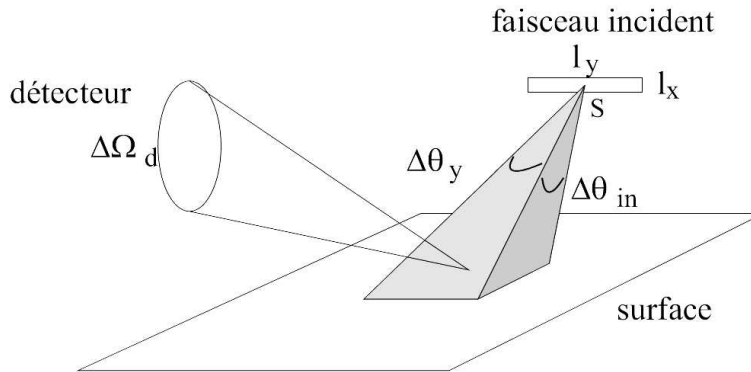


Figure 4.10 – Définition de l'angle solide du détecteur et des angles de divergence du faisceau incident.

Dans la pratique, nous n'avons pas directement accès à la section différentielle de diffusion : il nous faut tenir compte de la résolution de l'expérience. L'intensité diffusée mesurée est alors l'intégration de la section différentielle de diffusion sur l'angle solide du détecteur, sur la diver-

gence du faisceau incident et la section du faisceau. La figure 4.10 présente ainsi les différents volumes d'intégration de la section efficace différentielle de diffusion. Supposons que le faisceau possède une section $l_x l_y$ et une distribution angulaire gaussienne, alors le rapport intensité diffusée/intensité incidente s'écrit :

$$\frac{I_D}{I_0} = \frac{1}{l_x l_y} \int_{\Delta\theta_{in}\Delta\theta_y} d\delta\theta_{in} d\delta\theta_y \frac{1}{2\pi\Delta\theta_{in}\Delta\theta_y} e^{-\frac{d\delta\theta_{in}^2}{\Delta\theta_{in}^2} - \frac{d\delta\theta_y^2}{\Delta\theta_y^2}} \int_{\Delta\Omega_d} \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega_d \quad (4.35)$$

Il est alors possible moyennant la connaissance des différents paramètres expérimentaux de réaliser numériquement l'intégration de l'expression 4.35.

4.3 Les expériences de diffusion diffuse

Les expériences de diffusion diffuse que nous avons réalisées ont été menées sur la ligne ID10-b (Troika 2) de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) à Grenoble, en collaboration avec D. Smilgies, O. Konovalov et B. Strüth. En effet seul le rayonnement synchrotron permet de disposer de la brillance nécessaire à de telles expériences. Ainsi, il est nécessaire de disposer d'un flux important de photons car le signal diffusé est proportionnel au volume diffusif qui est très faible dans le cas d'une interface. Le rapport de l'intensité diffusée à l'intensité de la source varie ainsi typiquement de 10^{-5} à 10^{-11} . Il faut aussi tenir compte d'autres paramètres expérimentaux qui peuvent limiter l'intensité reçue par l'interface, en particulier la qualité et la divergence du faisceau ainsi que sa bande passante en énergie. Ce n'est alors pas uniquement le flux de photons qu'il faut prendre en compte mais la brillance de la source de photons et seul le rayonnement des synchrotrons permet d'atteindre les brillances élevées nécessaires à de telles expériences ($10^{18} \text{ photons/s/mm}^2/\text{mrad}^2/0.1\%BP$) [11, 100].

4.3.1 Montage expérimental

Le montage expérimental que nous avons utilisé est présenté sur la figure 4.11. Le faisceau, dont la longueur d'onde est sélectionnée par un monochromateur, est dirigé sur la surface liquide. L'incidence est réglée par des miroirs et des fentes (fentes d'entrée) limitent la taille du faisceau. Le signal diffusé est sélectionné par deux jeux de fentes (fentes de sortie et fentes du détecteur) avant d'être mesuré par le détecteur. En soi, le montage est similaire à un montage optique classique mais les matériaux utilisés dans les différents éléments sont spécifiques aux photons de haute énergie. Ainsi l'ensemble de l'expérience est isolé des utilisateurs dans une pièce équipée de protections en plomb et on ne peut l'atteindre lorsque le faisceau est présent.

La cuve que nous avons utilisée pour les expériences est présentée à la figure 4.12. Elle a été également décrite au chapitre 2. Elle comporte un cadre en Teflon qui permet à l'eau de former un ménisque au-dessus de ses arêtes. L'interface est alors accessible au faisceau sous incidence rasante. Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent l'intensité diffusée par l'interface est très faible et il faut limiter au maximum la diffusion par toute autre source que la surface, notamment l'air présent au-dessus de la surface. Ainsi, un couvercle en plexiglas recouvre entièrement la cuve

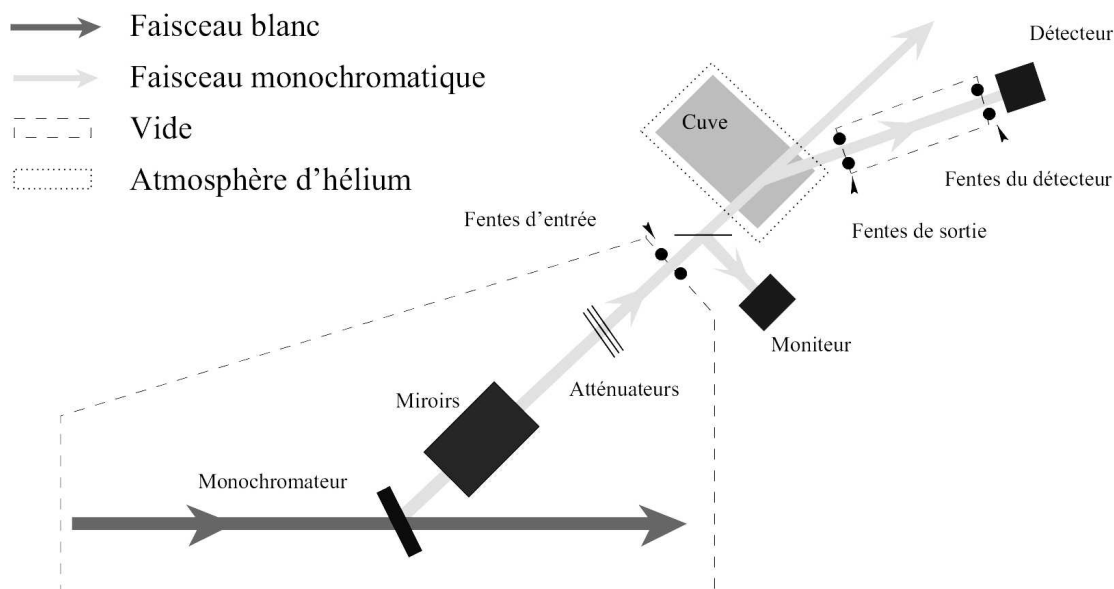


Figure 4.11 – Montage expérimental utilisé sur la ligne Troïka 2. Le trajet du faisceau de rayons X blanc est représenté en noir et celui du faisceau monochromatique en gris.

et permet d'installer une circulation d'hélium au-dessus de la surface. Des fenêtres en Kapton permettent de laisser passer les faisceaux incidents et diffusés. De plus, entre les différents jeux de fentes, on installe des tubes sous vide, toujours pour limiter au maximum la diffusion par l'air. La cuve est posée sur un système actif de pieds anti-vibrations pour éliminer les vibrations mécaniques de basse fréquence qui pourraient exciter des ondes capillaires à l'interface et fausser ainsi les mesures.

Enfin, le détecteur est constitué d'un détecteur à scintillation et d'un photomultiplicateur. Le détecteur à scintillation est composé de cristaux de NaI dopés au tellure qui absorbent les photons X et réémettent des photons optiques. L'intensité est ensuite mesurée par le photomultiplicateur. Des feuilles d'aluminium plus ou moins épaisses permettent d'atténuer le faisceau incident de façon à éviter la saturation du détecteur qui ne possède pas la dynamique nécessaire à la mesure de l'intensité diffusée par l'interface qui varie ainsi sur huit ordres de grandeurs. On peut mesurer le facteur d'atténuation (en comparant l'intensité reçue pour deux épaisseurs différentes de feuilles d'aluminium) ou le calculer (à partir du coefficient d'atténuation et de l'épaisseur de la feuille d'aluminium) pour pouvoir ensuite reconstruire intégralement la courbe nous donnant l'intensité diffusée en fonction du transfert de vecteur d'onde (cf. figure 4.15).

La réalisation d'un spectre de diffusion prends du temps pendant lequel il est nécessaire que le flux de photons arrivant sur l'échantillon soit constant. Cependant l'intensité qui circule dans l'anneau du synchrotron n'est pas constante et donc le flux de photons varie à chaque instant. Pour pouvoir mesurer notre spectre de diffusion, il faut donc mesurer à tout instant le flux arrivant sur la surface pour renormaliser ensuite l'intensité diffusée avec l'intensité arrivant sur la surface. Cette mesure est obtenue par la détection d'une fraction du faisceau incident à l'aide du moniteur.

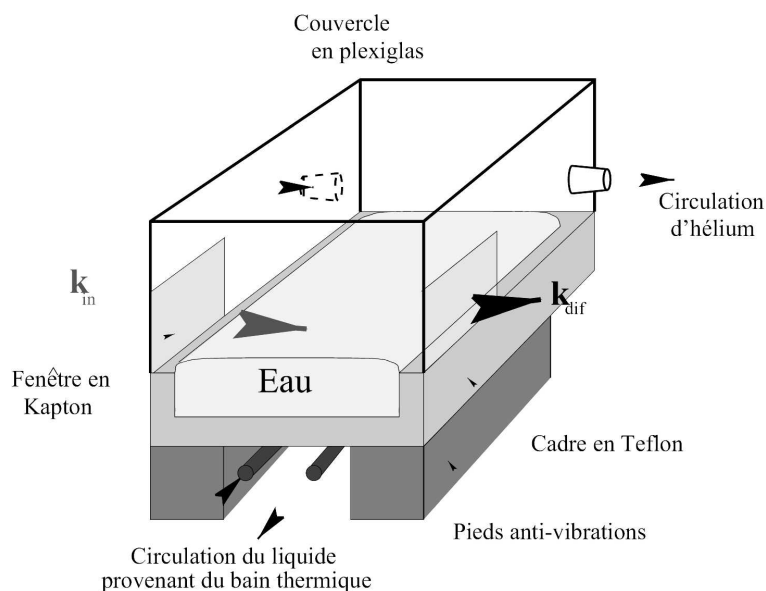


Figure 4.12 – Représentation de la cuve utilisée pour les expériences de diffusion diffuse de rayons X. Le ruban de Teflon servant de barrière n'est pas représenté.

La figure 4.13 représente la cuve que nous avons utilisée en situation sur la ligne Troïka2 à l'ESRF. Le trajet de faisceau de rayons X est représenté dans le cas où l'angle ψ est non nul.

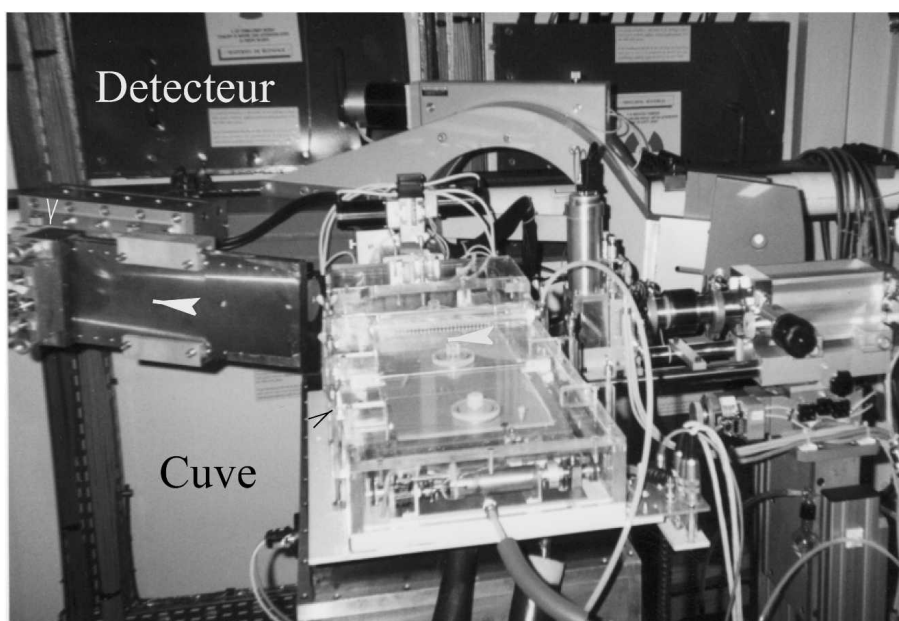


Figure 4.13 – Le montage de la cuve de Langmuir sur le goniomètre de la ligne Troïka2 à l'ESRF. Le trajet du faisceau de rayons X est représenté ainsi que les positions de la cuve et du détecteur.

4.3.2 Expériences réalisées

Nous avons réalisé des expériences de diffusion diffuse dans le plan d'incidence : l'angle d'incidence θ_{in} est fixé à une valeur inférieure à l'angle critique de réflexion totale, l'angle ψ du bras détecteur est maintenu à une valeur nulle et l'intensité diffusée par l'interface est mesurée pour différents angles θ_{dif} du bras détecteur dans le plan d'incidence (cf figure 4.14). Nous mesurons donc l'intensité diffusée I en fonction des deux composantes q_x et q_z du transfert de vecteur d'onde \mathbf{q} . Ces deux composantes s'expriment en fonction des différents angles :

$$q_x = k_0(\cos\theta_{dif} - \cos\theta_{in})$$

$$q_z = k_0(\sin\theta_{dif} + \sin\theta_{in})$$

Les variations de I en fonction de q_x permettent de remonter au spectre des fluctuations de l'interface. En réalité les deux variables q_x et q_z sont couplées et l'on ne devrait pas étudier I sans tenir compte des variations en q_z . En pratiques des expériences de réflectivité ($I = f(q_z)$) effectuées sur des couches de copolymères similaires [62] ont montré uniquement l'existence d'une certaine rugosité de l'interface et l'absence de structuration perpendiculairement à l'interface ce qui permet alors de découpler ces deux contributions. Nous avons donc réutilisé ce résultat pour l'observation de nos monocouches.

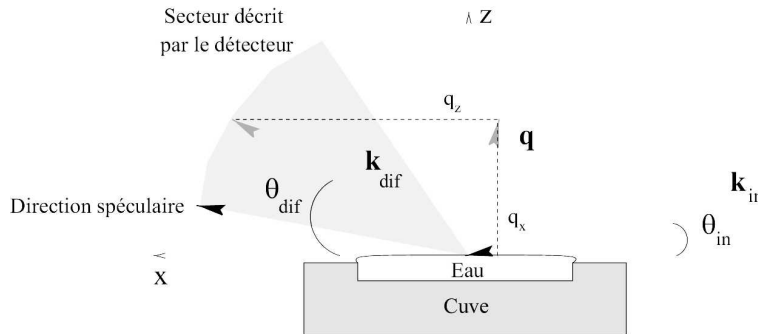


Figure 4.14 – Géométrie de l'expérience $I = f(q_x, q_z)$.

Les premiers réglages de ces expériences permettent d'obtenir un faisceau de bonne qualité (longueur d'onde, flux), à la bonne incidence et bien aligné avec le centre du goniomètre. Ces réglages prennent du temps car le faisceau n'est pas visible à l'œil nu.

On doit ensuite mesurer le bruit de fond créé par la diffusion des fenêtres en Kapton de l'hélium et de la vapeur d'eau qui sont autant de sources de faible diffusion du faisceau. Ce bruit de fond est ensuite soustrait de façon systématique des mesures pour n'obtenir que le signal diffusé par l'interface.

Il faut également déterminer exactement la taille des fentes afin de connaître la fonction de résolution de l'expérience et pouvoir calculer l'intensité diffusée par l'interface.

La figure 4.15 présente ainsi l'intensité diffusée par une interface d'eau pure. L'intensité a été mesurée pour différentes valeurs de l'angle de diffusion, reconstruite à partir des différentes valeurs des atténuateurs, normalisée par rapport au flux incident, puis renormalisée par rapport à l'intensité maximum (spéculaire) et, pour terminer, diminuée du bruit de fond. La courbe en trait plein représente l'intensité calculée numériquement sans paramètre ajustable, à partir de la fonction de résolution et du modèle d'ondes capillaire donnant le spectre de fluctuations et la rugosité de l'interface (cf chapitre 3).

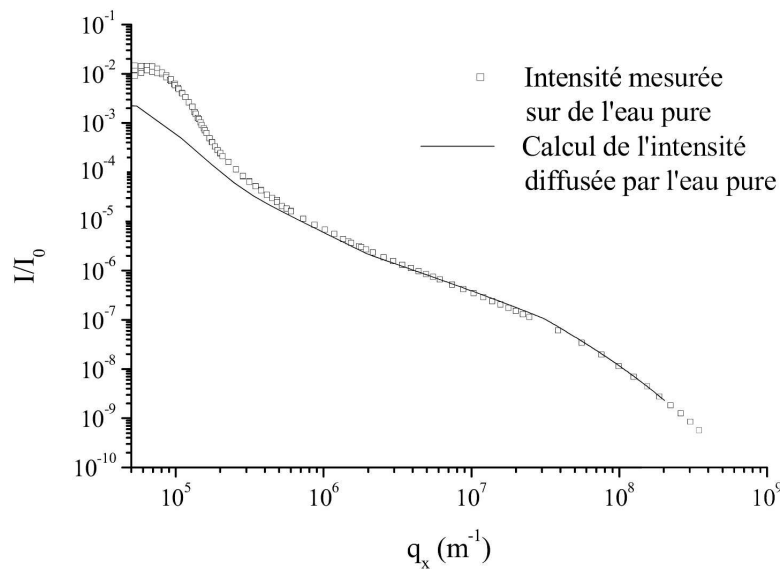


Figure 4.15 – Intensité diffusée par de l'eau pure à 20 °C. La courbe en trait plein présente le calcul sans paramètre ajustable de l'intensité diffusée par l'interface.

Comme on peut le constater, le calcul de l'intensité diffusée par l'interface concorde parfaitement avec la mesure expérimentale de l'intensité diffusée. L'écart aux faibles valeurs de q provient de la réflexion spéculaire du faisceau incident dont la divergence est non nulle et n'est pas prise en compte dans nos calculs. On peut alors montrer les limites de cette technique : il ne sera pas possible de sonder des structures de taille supérieure à $\frac{2\pi}{q_{xmin}} = 10 - 100 \mu\text{m}$ car ces défauts apparaissent juste dans la limite de la réflexion spéculaire. La taille minimale des structures observables dépend du bruit de fond engendré par les diffusions parasites. Il est ainsi possible d'étudier les corrélations de hauteurs à des échelles inférieures au nanomètre [11].

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons expliqué quels sont les principes des différentes techniques expérimentales que nous avons utilisées : les différentes techniques de microscopie optique et la

diffusion des rayons X sous incidence rasante. Ces techniques sont très complémentaires car elles permettent d'étudier une monocouche à toutes les échelles : les expériences de microscopie optique favorisent l'observation de structures interfaciales de taille supérieure ou égale au micron et les corrélations entre ces structures. Les corrélations de hauteur sur des échelles inférieures à 100 microns seront aussi accessibles en diffusion de rayons X. L'utilisation couplée de ces deux méthodes permet alors l'observation et la caractérisation complète (forme et épaisseur) d'objets de taille micronique à l'interface eau/air. Ainsi, grâce aux avantages combinés de ces différentes techniques nous allons pouvoir mettre en évidence le flambage des monocouches de copolymères diblocs neutres-chargés et en étudier les caractéristiques.

Chapitre 5

Flambage d'une monocouche de copolymère dibloc neutre-chargé

Dans ce chapitre, nous allons montrer l'existence d'une déformation de l'interface recouverte d'une monocouche de copolymère lorsque celle-ci est soumise à une compression. Nous détaillerons en particulier les conditions d'apparition de ce phénomène. Nous montrerons ensuite que cette déformation de l'interface correspond au flambage de la monocouche, nous en présenterons les caractéristiques et proposerons plusieurs mécanismes candidats à la formation de ces structures.

5.1 Déformation de l'interface

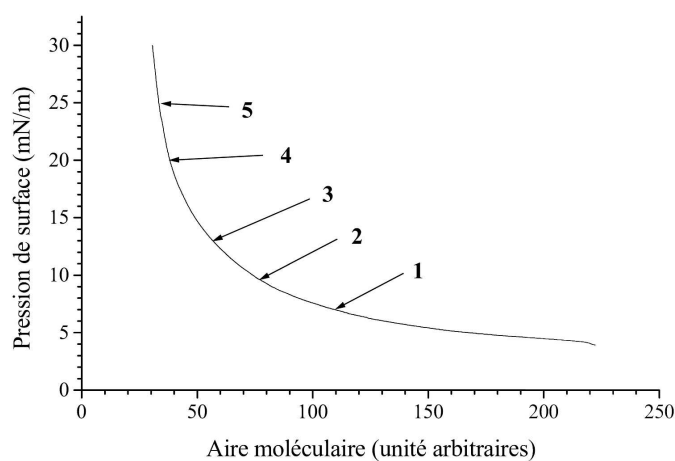
Dans cette section, nous allons étudier le comportement des monocouches de copolymère dibloc 375/1730 sous compression par microscopie à l'angle de Brewster et par contraste de phase en défaut de mise au point.

5.1.1 Apparition de structures

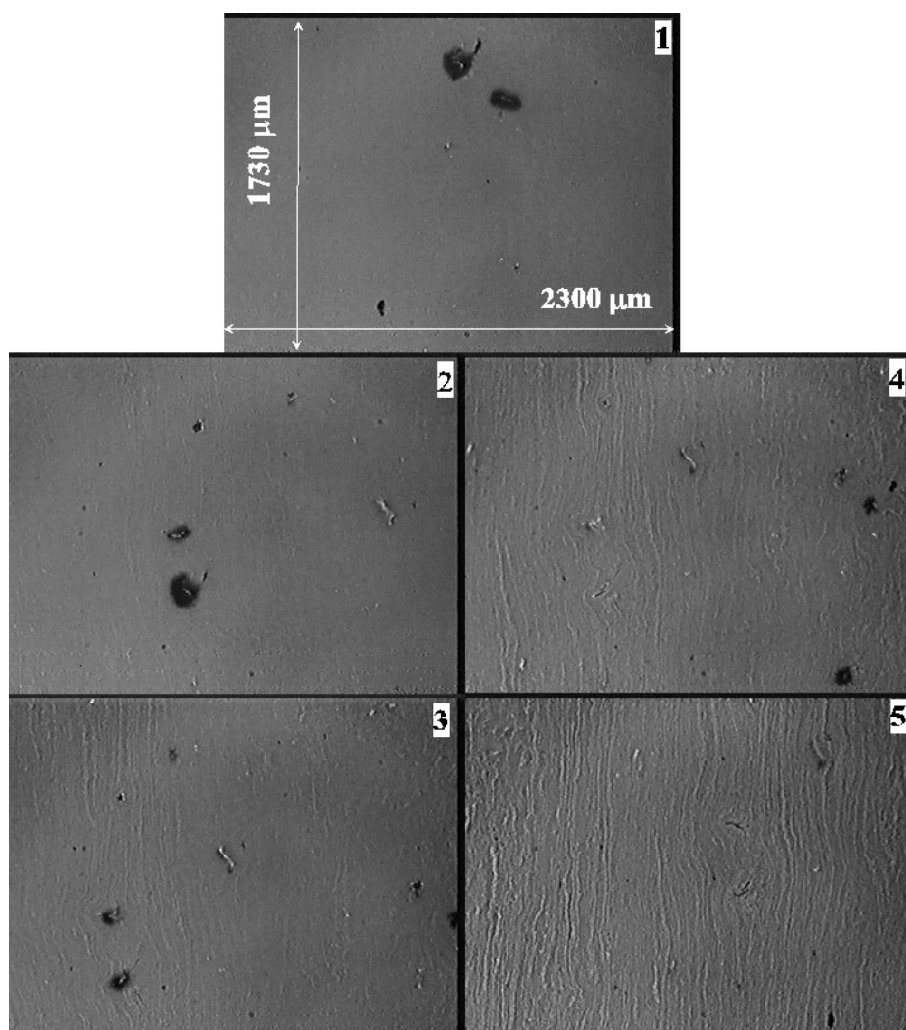
Pour mettre en évidence la formation de structures à l'interface lors de la compression de celle-ci, nous avons placé notre cuve de Langmuir sous un microscope Leitz Aristomet équipé de différents objectifs (2.5X, 5X et 20X) et d'une caméra COHU grâce à laquelle nous avons pu visualiser et enregistrer l'état de la monocouche au cours de la compression.

Structuration

La figure 5.1 montre l'observation, à l'aide de l'objectif 2.5X, d'une monocouche de copolymère 375/1730 déposée sur de l'eau pure à partir de $500\ \mu\text{l}$ d'une solution à $1.5 \cdot 10^{-5}\ \text{M}$ en mélange eau/méthanol. Les structures sont obtenues en contraste de phase avec un très léger défaut de mise au point. Durant la compression, on suit la mesure de la pression de surface en même temps que la déformation de l'interface. L'isotherme de la figure 5.1 (a) ne montre pas les signes caractéristiques des transitions de phase (présence d'un plateau ou changement de pente) mais



(a)



(b)

Figure 5.1 – Apparition de structures lors de la compression d'une monocouche de copolymère 375/1730 déposée sur de l'eau pure à partir d'une solution eau/méthanol. Les images 1 à 5 sont obtenues pour des pressions respectives de 8, 9.5, 13, 20 et 25 mN/m. Les dimensions de chaque image sont $2300 \times 1730 \mu\text{m}$.

pourtant on constate qu'au delà d'une pression seuil des structures apparaissent à l'interface. Leur contraste augmente avec la pression de surface et ceci de manière réversible. Lors de la relaxation de pression décrite au chapitre 2 (cf. figure 2.8), on observe une légère baisse du contraste, mais ces structures restent stables sur de longues durées, typiquement plusieurs heures.

Pression seuil

Ces structures observées sont réversibles et reproductibles : si l'on détend la monocouche, les bandes disparaissent, puis elles réapparaissent lorsque l'on recomprime la monocouche. Ce phénomène est aussi indépendant de la façon de déposer la monocouche ou de la concentration de la solution eau/méthanol de copolymère 375/1730 déposée à l'interface : au-delà d'une valeur seuil de la pression de surface estimée à 8 mN/m, il y a apparition des structures.

Taille caractéristique

Nous avons vérifié qu'en changeant la position de mise au point du microscope il est possible d'annuler le contraste voire même de l'inverser. On observe donc bien la région interfaciale en contraste de phase par défaut de mise au point et la taille caractéristique des structures observées peut être mesurée en prenant soin d'être très proche de la mise au point sur l'interface. L'incertitude due au défaut de mise au point sur la taille des bandes dépend alors de l'objectif utilisé. Nous pouvons remarquer sur la figure 5.1.b que les bandes sont parallèles aux barrières de compression et donc perpendiculaires à la direction de compression. Les structures observées ne semblent pas présenter une véritable périodicité ; on observe plutôt des domaines où il se forme des structures d'une certaine taille caractéristique ou quasi-longueur d'onde. Afin de déterminer cette taille caractéristique, nous allons étudier en détail les images précédentes par transformée de Fourier. La figure 5.2 montre ainsi le spectre de puissance de la transformée de Fourier de l'image 5 de la figure 5.1. Le calcul de ce spectre a été réalisé à l'aide du logiciel Scion Image qui permet de calculer la transformée de Fourier d'une image à partir d'un algorithme de transformée rapide 2D de Hartley.

On observe deux larges bandes parallèles sur ce spectre. Ces deux bandes sont symétriques par rapport au centre de l'image et montrent bien que les déformations se font sur une certaine gamme de longueurs d'ondes.

Etudions l'apparition de ces structures en analysant les spectres de puissance des images 1 à 5 de la figure 5.1. Comme il s'agit d'analyser la forme des bandes observées, nous allons considérer le profil moyen de chacun de ces spectres perpendiculairement aux bandes, c'est-à-dire l'intensité moyenne en fonction du transfert de vecteur d'onde q_x pour chaque image. La figure 5.3 montre ainsi l'évolution de ce profil au cours de la compression de la monocouche. On peut ainsi mettre très clairement en évidence la croissance d'un pic d'intensité avec l'augmentation de pression de surface. Pour une meilleure compréhension, nous avons recentré le spectre de puissance de l'image 5 par rapport à l'origine sur la figure 5.4. Nous avons aussi déterminé la taille caractéristique de la déformation en supposant une distribution gaussienne. Cette taille caractéristique vaut 33 μm . Les calculs similaires effectués sur chacun des spectres de la figure 5.3 montrent que cette taille

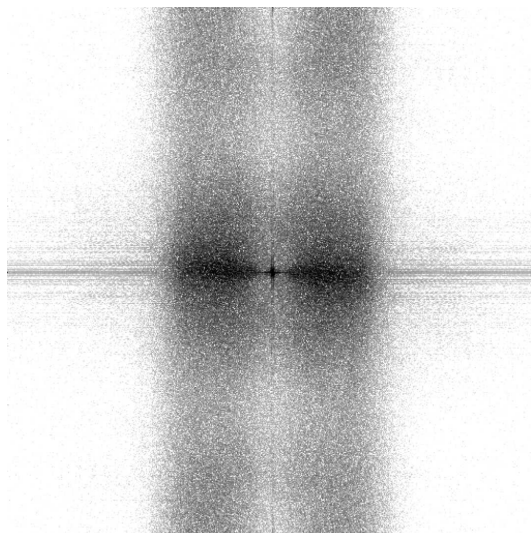


Figure 5.2 – Spectre de puissance de la transformée de Fourier de l'image 5 de la figure 5.1. L'origine du spectre doit être prise au centre de l'image. Pour calculer ce spectre, l'image 5 a été redécoupée à une taille de 512×512 pixels.

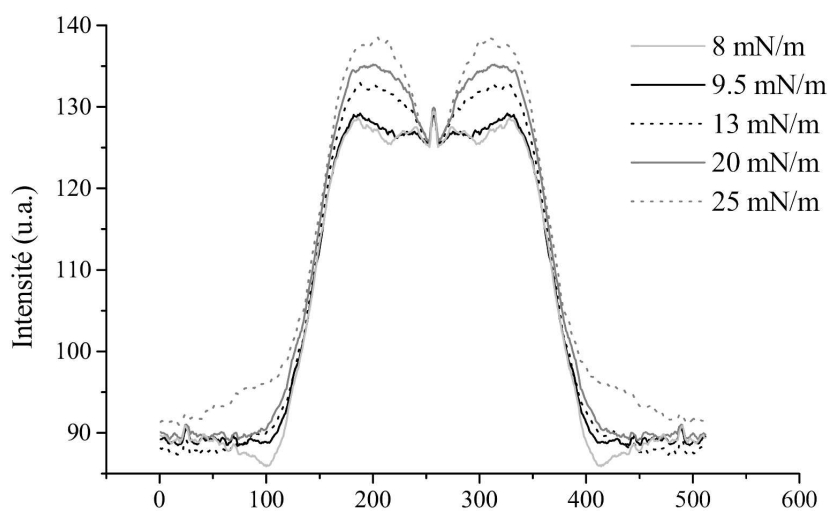


Figure 5.3 – Coupe horizontale des spectres de puissance des images 1 à 5 de la figure 5.1.

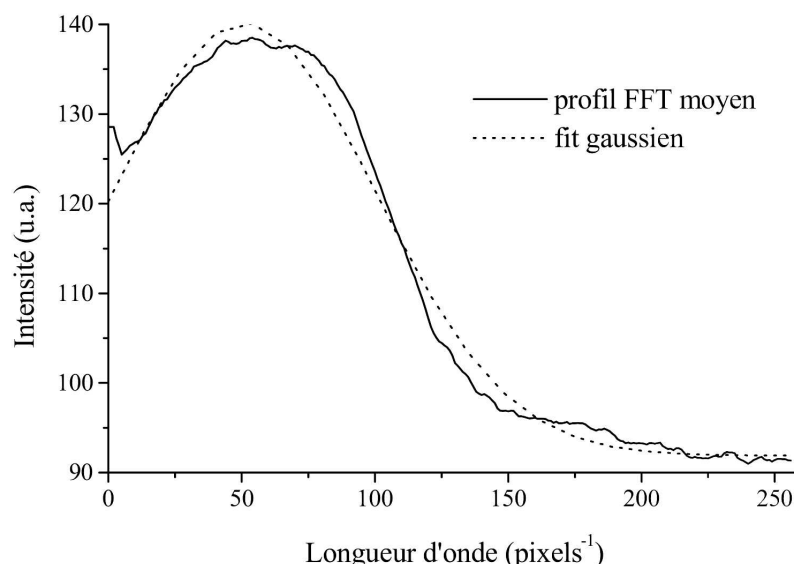


Figure 5.4 – Détermination de la longueur d'onde principale dans le spectre de puissance de l'image 5.

caractéristique ne varie pas avec la pression mais que seule l'amplitude du pic augmente. Cette augmentation coïncide avec une augmentation du taux de couverture de la surface par les domaines structurés.

L'incertitude sur cette mesure de la taille caractéristique des structures observées est assez grande du fait de plusieurs facteurs combinés : la largeur du pic de FFT est importante, la monocouche comporte de nombreux défauts de grandes dimensions, la mise au point n'est pas parfaite et conduit à une surestimation de la taille des déformations (1 à 2 pixels, soit ici 3 à 6 μm). On observe aussi une sorte de coupure dans le spectre de puissance, pour des longueurs d'onde de l'ordre de 10 μm .

5.1.2 Structuration de l'interface

Comme nous l'avons vu au chapitre 4, il reste possible que, malgré les précautions prises, les structures observées ne correspondent pas réellement à la forme des objets de phase. En particulier, il ne faut pas négliger le fait que la profondeur de champ des images est non nulle : avec l'objectif 2,5X en lumière blanche, elle est de l'ordre de 170 μm . Observe-t-on alors réellement l'interface au cours de nos expériences ? Pour pouvoir trancher, nous avons observé notre interface à l'aide d'un microscope à l'angle de Brewster (BAM). En effet, à l'aide d'un BAM, on ne sonde que les propriétés de l'interface sur l'épaisseur de la monocouche. La profondeur de champ de l'objectif n'est donc plus gênante. Au contraire dans le montage que nous avons utilisé (cf. chapitre 4), elle nous permet d'avoir non pas une seule ligne mise au point mais une large bande. Ainsi les images que nous obtenons au BAM reflètent réellement les structures présentes à l'interface.

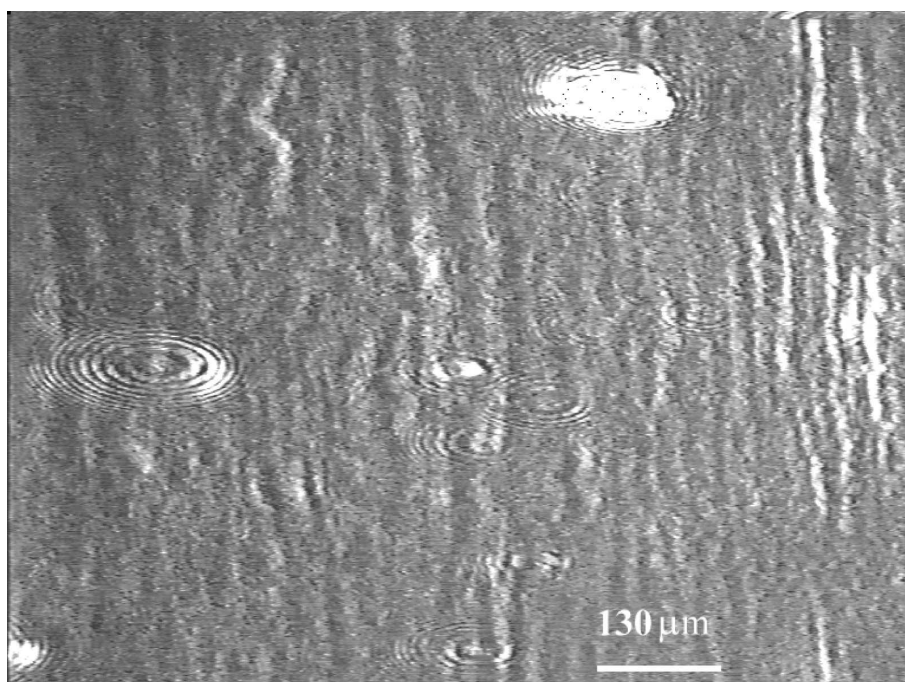


Figure 5.5 – Image au BAM d'une monocouche de copolymère 375/1730 déposée sur de l'eau pure à partir d'une solution eau/méthanol. La pression de surface est de 15 mN/m.

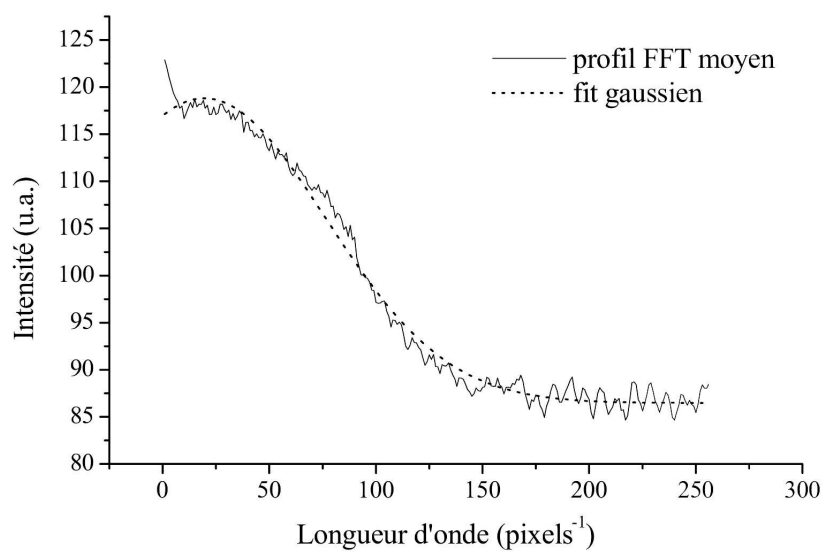


Figure 5.6 – Profil moyen du spectre de puissance de la transformée de Fourier de l'image 5.5.

La figure 5.5 est ainsi une image prise lors de la compression d'une monocouche de copolymère 375/1730 déposée à partir d'une solution eau/méthanol sur de l'eau pure. Cette image est au point sur l'interface dans sa partie droite. On observe bien la formation de bandes à l'interface. On peut, comme précédemment, mesurer une quasi-longueur d'onde de la déformation en analysant la transformée de Fourier de la partie de l'image qui est bien au point sur la surface (cf. figure 5.6). La taille caractéristique que l'on calcule ainsi ($35\text{ }\mu\text{m}$) est similaire à celle obtenue à partir de la figure 5.1. Cependant, ce résultat montre les limitations de l'analyse de Fourier pour les images de BAM. On ne distingue pas très clairement la position du pic sur le spectre à cause du bruit de fond et l'image utilisée pour obtenir ce spectre déborde de la zone de mise au point de l'image. En dehors de cette zone, l'image obtenue est floue et les objets observés apparaissent plus grands qu'ils ne le sont réellement. Une coupe de l'image 5.5 en plusieurs endroits de la zone de mise au point permet alors de déterminer plus simplement cette taille caractéristique.

Les expériences en microscopie à l'angle de Brewster apportent la preuve que les images obtenues en contraste de phase révèlent la formation de structures à l'interface eau/air. On peut cependant s'interroger quant à la nature des structures qui apparaissent à l'interface. En effet, la microscopie à l'angle de Brewster est sensible à plusieurs phénomènes interfaciaux. S'il existe une modulation dans les variations d'indice à l'interface, synonyme de variations de densité au sein de la monocouche, on observera des variations d'intensité lumineuse. De même, si la surface subit des déformations verticales (flambage), la direction normale à l'interface bouge, la surface n'est plus éclairée partout à l'angle de Brewster et l'intensité lumineuse fluctue.

D'autres expériences sont donc nécessaires pour déterminer la nature des structures observées

5.2 Nature de la déformation

5.2.1 Fluorescence

La microscopie de fluorescence est généralement un bon moyen de détecter des variations de densité au sein des monocouches, le marqueur fluorescent se distribuant différemment dans les différentes phases. Pour notre étude, nous avons utilisé comme sonde chromophore le 4-(N,N-dihexadecyl)amino-7-nitrobenz-2-oxa-1,3-diazole (NBD dihexadecylamine) de Molecular Probes. Cette molécule est peu soluble dans l'eau et est fluorescente dans des solvants non polaires. Sa longueur d'onde d'excitation est de 485 nm et elle émet à 542 nm. Nous avons incorporé cette molécule au sein de la solution (eau/méthanol) de copolymère à déposer dans une faible proportion (de l'ordre de quelques %). Après dépôt, la monocouche est comprimée jusqu'à obtenir la formation de structures très nettes. On observe ensuite la monocouche en fluorescence à l'aide du module dédié à cet effet et d'une caméra à intensificateur de lumière. Aucun contraste n'est alors visible.

Pour autant, cette expérience ne nous permet pas de conclure définitivement quant à la nature de la déformation de l'interface. En effet, il est possible que le marqueur fluorescent se répande uniformément dans la monocouche même s'il y a des variations de densité de molécules à l'interface. Les effets de ségrégation dus à la taille du chromophore sont généralement sensibles dans le

cas de coexistence LE/LC pour des amphiphiles courts, comme par exemple l'acide pentadécanoïque : l'arrangement compact des molécules dans les phases condensées est incompatible avec l'ajout d'une grosse molécule qui vient rompre l'ordre local.

Dans nos expériences, la chaîne polymère présente à l'interface (le PtBS) est plus grosse que la molécule fluorescente. On ne connaît pas précisément l'état des chaînes de PtBS à température ambiante. Si pour de longues chaînes, le PtBS est à l'état vitreux, il est possible que pour de petites chaînes la température de transition s'abaisse comme cela a été observé pour le polystyrène. En première approximation, on peut donc considérer les chaînes de PtBS comme vitreuses et les sondes chromophores libres de circuler dans les interstices entre les chaînes. Il est donc tout à fait possible que la sonde chromophore se distribue de façon uniforme à l'interface quelle que soit la nature de la déformation : modulation de densité ou flambage de la monocouche. Une autre possibilité est que la sonde fluorescente soit dispersée au sein d'une couche fluide de PtBS. Si sa distribution est libre au sein de cette couche, il est impossible de distinguer le flambage d'une modulation de densité de la monocouche.

La microscopie de fluorescence ne nous permettant pas de déterminer la nature exacte de la structuration de l'interface, nous avons utilisé les expériences de diffusion diffuse des rayons X pour mettre en évidence le flambage de l'interface.

5.2.2 La diffusion des rayons X

Nous avons réalisé une expérience de diffusion des rayons X à l'interface eau/air pour le copolymère 375/1730 déposé à partir d'une solution eau/méthanol sur de l'eau pure. Comme nous l'avons vu au chapitre 4, les expériences de diffusion diffuse nous donnent des informations sur la rugosité de l'interface en particulier sur la hauteur quadratique moyenne et la fonction de corrélation des hauteurs. Nous avons exploré le spectre de diffusion d'une monocouche de copolymère à l'interface eau/air pour différentes valeurs possibles de la pression de surface afin de mettre en évidence le flambage de la monocouche.

Nous avons d'abord réalisé un spectre de diffusion de l'eau pure, afin de vérifier l'accord entre l'intensité calculée et l'intensité mesurée et contrôler ainsi la présence éventuelle de pollution à l'interface. Nous avons ensuite choisi de réaliser une série de spectres de diffusion pour différentes valeurs de la pression de surface. On observe ainsi sur la figure 5.7 le produit $q_x \times I/I_0$ en fonction du transfert de vecteur d'onde dans le plan d'incidence q_x . Le rapport d'intensité I/I_0 est multiplié par q_x afin d'assurer une meilleure lisibilité des figures. Cette figure montre très clairement l'augmentation de l'intensité diffusée lors de la compression de la monocouche.

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, il est possible de calculer l'intensité que doit diffuser une telle interface moyennant certaines hypothèses concernant sa structure. Des expériences de réflectivité effectuées sur des couches similaires [62] n'ayant pas mis en évidence de stratification de la monocouche, et la densité électronique des chaînes de copolymère étant peu différente de celle de l'eau, nous allons dans un premier temps n'étudier qu'une interface simple eau/air ayant une certaine rugosité.

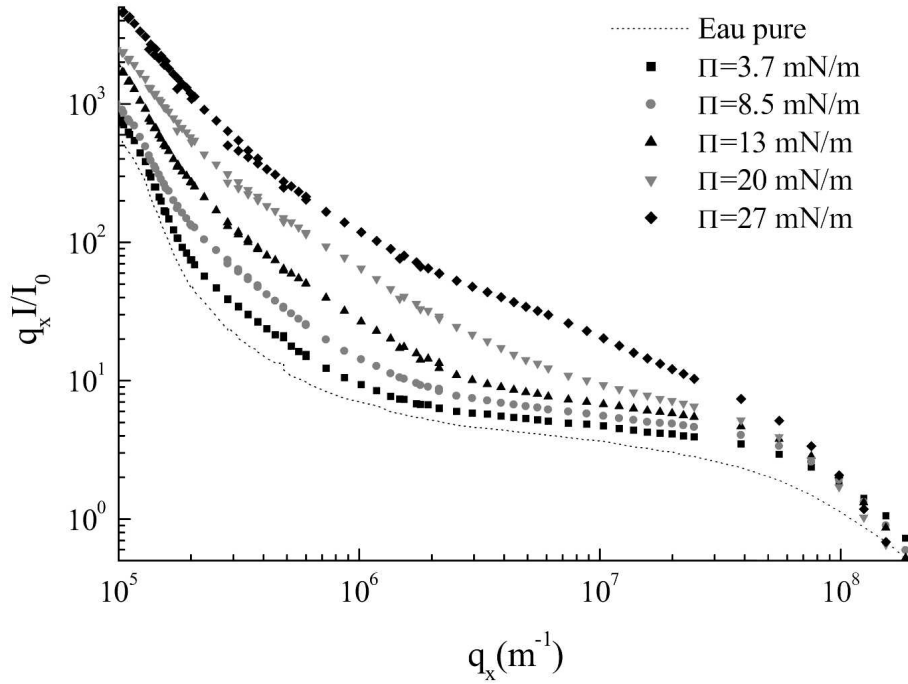


Figure 5.7 – Produit du transfert de d’onde dans le plan d’incidence : q_x et de l’intensité diffusée par une interface recouverte de copolymère 375/1730 pour différentes valeurs de la pression de surface en fonction de q_x . La courbe en traits pointillés est l’intensité diffusée mesurée pour l’eau pure. Les courbes suivantes donnent l’intensité diffusée par la monocouche comprimée respectivement à 3.7 (■), 8.6 – 8.2 (○), 13 – 12.2 (▲), 20 (▼) et 27 (◆) mN/m.

Utilisons le modèle d’ondes capillaires présenté au chapitre 3 pour décrire l’intensité diffusée par l’interface et calculons ainsi l’intensité diffusée par une interface nue sans structure, avec une rigidité de courbure négligeable ($\kappa_c = 0.1k_B T$) [101] et possédant une tension de surface identique à celle mesurée. Nous avons placé sur la figure 5.8 les intensités diffusées, mesurées pour l’interface recouverte par la monocouche comprimée à 3.7 et 27 mN/m, ainsi que les spectres calculés correspondants. Nous pouvons constater que l’accord entre le calcul et le spectre mesuré est bon à basse pression de surface. Par contre, ce modèle ne permet pas de rendre compte de façon satisfaisante de l’intensité diffusée par la monocouche comprimée. Nous avons alors choisi d’ajouter un terme de rugosité supplémentaire décrivant une déformation de l’interface sous la forme de bandes non corrélées ayant une certaine largeur χ , une hauteur h_0 et une longueur infinie (cf. figure 5.9).

Il nous faut calculer ensuite la fonction de corrélation des hauteurs d’une telle interface, en particulier il nous faut estimer la fonction : $\langle \delta\rho(0)\delta\rho(\mathbf{r}_{\parallel}) \rangle$. Cette fonction vaut ρ^2 en 0 et tend vers 0 en $r = \chi$. Nous avons alors choisi de prendre une fonction de la forme : $\rho^2 \exp(-r/\chi)$

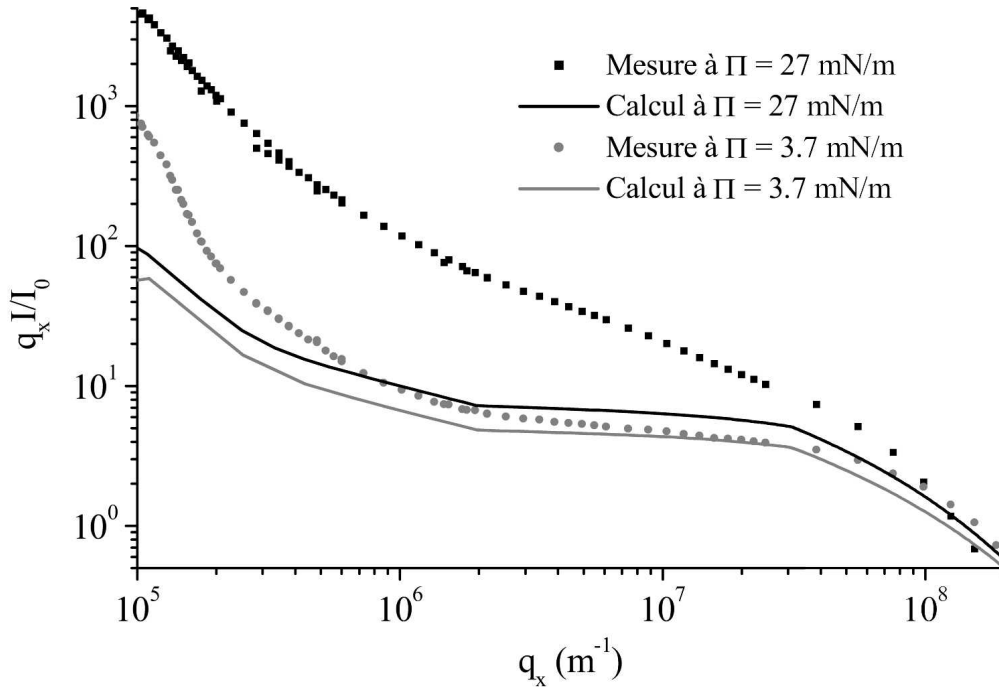


Figure 5.8 – Comparaison de l'intensité calculée par le modèle d'ondes capillaires pour une interface nue, sans rigidité ($\kappa_c = 0.1k_B T$), à la pression de surface mesurée, avec l'intensité réellement diffusée par l'interface.

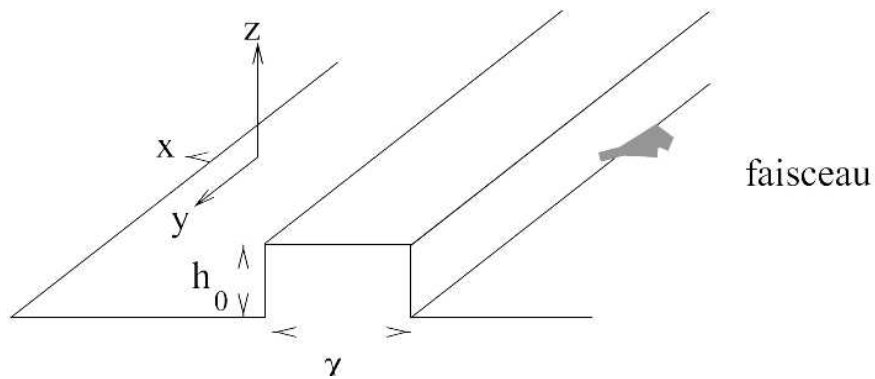


Figure 5.9 – Modélisation des structures présentes sur l'interface flambée.

qui est intégrable facilement numériquement. Notons qu'une fonction plus simple du type triangle convient aussi. Le calcul complet conduit à la fonction de corrélation des hauteurs suivante :

$$\langle \zeta(\mathbf{0})\zeta(\mathbf{r}_{\parallel}) \rangle = 2A \left(\frac{1 - \cos(q_z h_0)}{q_z^2} \right) \tau \rho^2 e^{\left(\frac{-x}{\lambda}\right)} \quad (5.1)$$

Dans cette équation, le coefficient τ est un facteur multiplicatif qui permet de rendre compte de la quantité de bandes présentes à l'interface et qui est couplé à des variations de h_0 . Pour pouvoir rendre compte de l'évolution de la couverture de la surface par des domaines où la monocouche est flambée, nous avons choisi de conserver constante l'amplitude des déformations de l'interface et de faire varier le taux de couverture via le coefficient τ . Nous avons alors défini comme état de référence le spectre mesuré à la pression maximale de 27 mN/m pour lequel nous avons choisi un taux de couverture τ égal à 1 (ce qui semble confirmé par les images de la figure 5.1). De cette valeur de référence, nous pouvons alors calculer la taille des bandes ainsi que leur hauteur. Par la suite, nous avons choisi de conserver la valeur de l'amplitude constante et de faire varier la valeur de τ pour calculer l'intensité diffusée aux pressions intermédiaires. Les intensités calculées sont reportées sur la figure 5.10 et les valeurs des différents paramètres sont présentées sur le tableau 5.1.

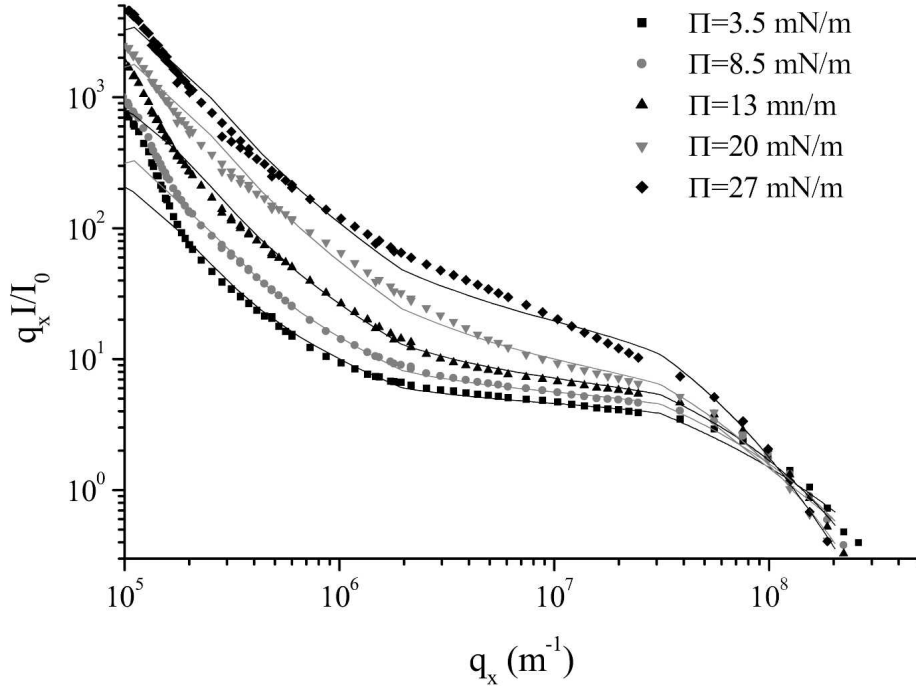


Figure 5.10 – Comparaison de l'intensité calculée par le modèle de bandes (cf. figure 5.9) avec l'intensité diffusée par l'interface.

Π mesurée	Π ajustée	χ	h_0	τ	κ_c
27 mN/m	55 mN/m	$25 \pm 5 \mu m$	$1.9 \pm 0.2 \text{ nm}$	100 %	850 ± 200
20 mN/m	35 mN/m	$25 \pm 5 \mu m$	$1.9 \pm 0.2 \text{ nm}$	$50 \pm 5 \%$	600 ± 200
13 mN/m	25 mN/m	$25 \pm 5 \mu m$	$1.9 \pm 0.2 \text{ nm}$	$19 \pm 3 \%$	300 ± 100
8.5 mN/m	15 mN/m	$25 \pm 5 \mu m$	$1.9 \pm 0.2 \text{ nm}$	$8 \pm 1 \%$	200 ± 100
3.7 mN/m	3.5 mN/m	$25 \pm 5 \mu m$	$1.9 \pm 0.2 \text{ nm}$	$4 \pm 0.5 \%$	10 ± 10

Tableau 5.1 – Résumé des différents paramètres utilisés pour les calculs des spectres de diffusion. La rigidité κ_c est donnée en unités de $k_B T$.

On constate qu'il est possible de rendre compte de l'intensité diffusée avec un bon accord qualitatif. De plus, on retrouve bien une taille de bande compatible avec les valeurs mesurées en microscopie optique.

Pour les calculs que nous présentons ici, nous avons choisi de faire varier le taux de couverture de la surface τ et de maintenir une hauteur de la déformation h_0 constante. Nous aurions aussi pu faire l'opération inverse, ce qui semblerait plus adéquat car le contraste des bandes observées en microscopie augmente avec la pression de surface. Cependant, quand ce contraste augmente, nous voyons aussi de nouvelles structures apparaître. Il est très vraisemblable que les deux phénomènes (augmentation du taux de couverture et augmentation de l'amplitude de la déformation) aient lieu en même temps. Pour un calcul optimum de ces deux paramètres couplés, il aurait été avantageux de réaliser une image de l'interface en microscopie optique pour chaque spectre de diffusion. Le taux de couverture déduit des observations optiques permettrait alors de déterminer avec plus de précision l'amplitude de la déformation de l'interface. Bien entendu, un tel dispositif viendrait alourdir considérablement le montage expérimental utilisé pour les expériences de diffusion. D'autre part, il convient de noter que ce modèle reste simple dans l'expression du taux de couverture. Lorsque l'interface est complètement couverte par les bandes, comme c'est le cas à haute pression, il faut tenir comptes de corrélations entre bandes. Ce modèle n'est donc valable que lorsque $\tau < 1$.

Il convient de noter que la valeur de la pression de surface permettant un bon ajustement entre l'intensité calculée et celle mesurée, diffère très nettement de la pression de surface mesurée expérimentalement avec la lame de Wilhelmy. Il a été montré [11] que les mesures de diffusion de surface permettent de déterminer la tension de surface avec une meilleure précision que la balance de Wilhelmy dans le cas de la diffusion à l'interface liquide/liquide mais un tel résultat sur l'interface eau/air est assez surprenant. Nous reviendrons sur ce point lorsque nous discuterons des modèles de flambage possibles.

On peut aussi constater qu'il est nécessaire de supposer une grande rigidité de la monocouche pour rendre compte de la diffusion aux grands vecteurs d'ondes ($> 2 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$), rigidité d'autant plus importante que la pression de surface est élevée. De telles valeurs de la rigidité de courbure de la monocouche ne sont pas courantes dans les monocouches fluides où κ_c est généralement de l'ordre de $10 k_B T$ mais ont été observées pour des monocouches en phase solide [98]. Une transition entre une monocouche fluide à basse pression et une monocouche solide très rigide

à plus haute pression pourrait expliquer l'augmentation progressive de la rigidité de courbure avec la pression de surface. Une telle transition est en accord avec nos observations optiques où l'on constate l'absence de mouvement au sein de la monocouche pour des pressions de surface supérieures à 10-15 mN/m. Il convient aussi de noter que l'étroitesse de la gamme de transfert de vecteur d'onde pour laquelle on observe les effets liés à la rigidité de courbure ne permet pas de déterminer avec une grande précision les différentes valeurs de la rigidité de courbure. Pour obtenir des résultats plus précis pour la détermination de la rigidité des monocouches d'autres techniques expérimentales existent [101] et sont plus spécifiquement adaptées.

Il peut aussi sembler assez paradoxal que l'on n'obtienne pas une meilleure estimation des différents paramètres caractérisant cette déformation. Il faut cependant tenir compte de la grande simplicité du modèle de déformation de l'interface que nous avons utilisé. En particulier, il ne prend pas du tout en compte l'existence de corrélations entre bandes (lorsque la surface est largement couverte) et la présence de défauts de grandes dimension dans la monocouche (observés sur l'image 5.1). Nous regardons des variations d'intensité pour de petits q_x dans la région où le faisceau direct à cause de sa divergence, déborde un peu sur le faisceau diffusé et donc dans laquelle nous sommes peu précis quant à la mesure de l'intensité diffusée réellement par l'interface.

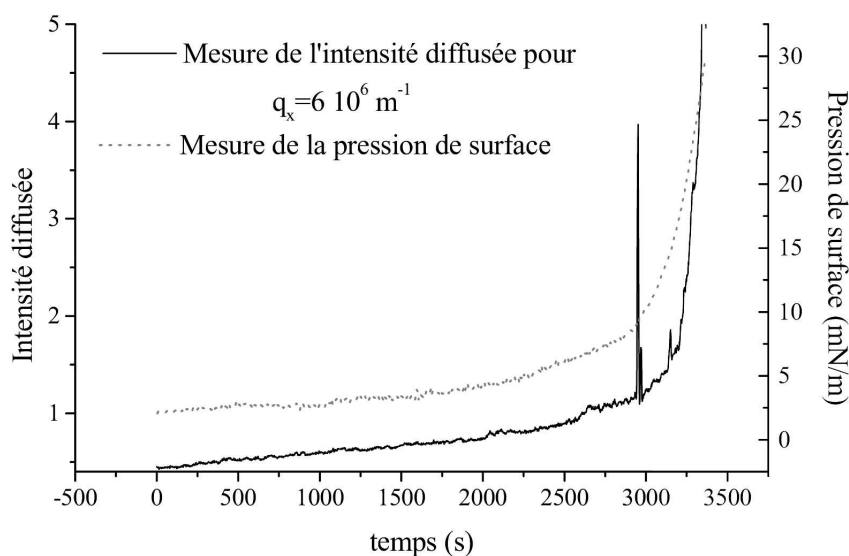


Figure 5.11 – Variations de l'intensité diffusée pour $q_x = 6 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$ lors d'une compression de la monocouche et variations de la pression de surface.

Afin de vérifier que lors de la réalisation des spectres de diffusion nous n'avons pas omis de phénomènes tels l'observation d'une transition de phase, nous avons mesuré l'évolution de l'intensité diffusée pour un transfert de vecteur d'onde fixe au cours d'une compression de la monocouche. Nous avons donc reporté sur la figure 5.11 l'intensité diffusée pour un transfert de

vecteur d'onde $q_x = 6 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$ lors d'une compression de la monocouche ainsi que la pression de surface correspondante. Pour cette valeur de q_x la diffusion est seulement due aux ondes capillaires et à la rugosité de l'interface et on s'affranchit des problèmes de mesure de l'intensité liés à la rigidité de l'interface et au pied du faisceau direct.

L'intensité diffusée par l'interface suit bien les variations de la pression de surface et augmente considérablement lorsque la pression de surface dépasse 10 mN/m. On observe aussi deux pics de l'intensité pour des pressions respectives de 10 et 14 mN/m et qui n'ont pas été observés sur les spectres de diffusion réalisés à des pressions très proches : 8.5 et 13 mN/m. Ces pics de l'intensité diffusée ne sont observables que pour des pressions de surfaces très précises. Au vu de ce résultat, nous avons choisi de réaliser des mesures du spectre de diffusion à la pression de surface où ont été relevés ces deux pics.

Nous avons placé sur la figure 5.12, les spectres de diffusion obtenus pour les deux pics à 10 et 14 mN/m et des spectres de diffusion obtenus à des pressions voisines (8.5 et 20 mN/m) pour comparaison. On peut alors constater sur ces deux spectres l'existence d'un pic de diffusion à $q_x = 8 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1}$ ce qui correspond à une longueur d'onde de $8 \mu\text{m}$. Ces deux spectres montrent très clairement les limites de notre modèle que nous n'avons pas souhaité compliquer outre mesure. Les pics que nous observons sont dus à des corrélations que nous ne prenons pas en compte dans notre modèle, peut-être sont-ils les signes de phénomènes transitoires au sein de la monocouche.

Cette méthode d'investigation nous apporte ainsi la preuve que les structures que nous avons observées en microscopie optique sont dues à un flambage de la monocouche de copolymère à l'interface. Par contre, elle ne permet qu'une mesure indirecte de l'amplitude verticale de la déformation de l'interface. Aussi avons nous développé une nouvelle technique de microscopie à force atomique (cf. Partie III) afin de mesurer directement et rapidement la hauteur de ces déformations.

Nous allons maintenant étudier ces structures et leur sensibilité à la salinité de la sous-phase, à la taille du copolymère ou à la concentration en polymère dans la sous-phase.

5.3 Caractéristiques du flambage

Dans cette section, nous allons nous intéresser aux différents paramètres pouvant influencer le flambage de la monocouche.

5.3.1 Influence du copolymère dans la sous-phase

Toutes les expériences que nous avons présentées jusqu'à présent montrent le flambage d'une monocouche de copolymère 375/1730 déposé sur de l'eau pure à partir d'une solution méthanol/eau. Nous avons montré au chapitre 2 que lors de tels dépôts une très grande partie du copolymère passe en solution dans l'eau. On peut s'interroger quant à l'influence du copolymère présent dans l'eau sur la monocouche : est-il la source du flambage ? Pour répondre à cette question nous avons réalisé deux types d'expériences :

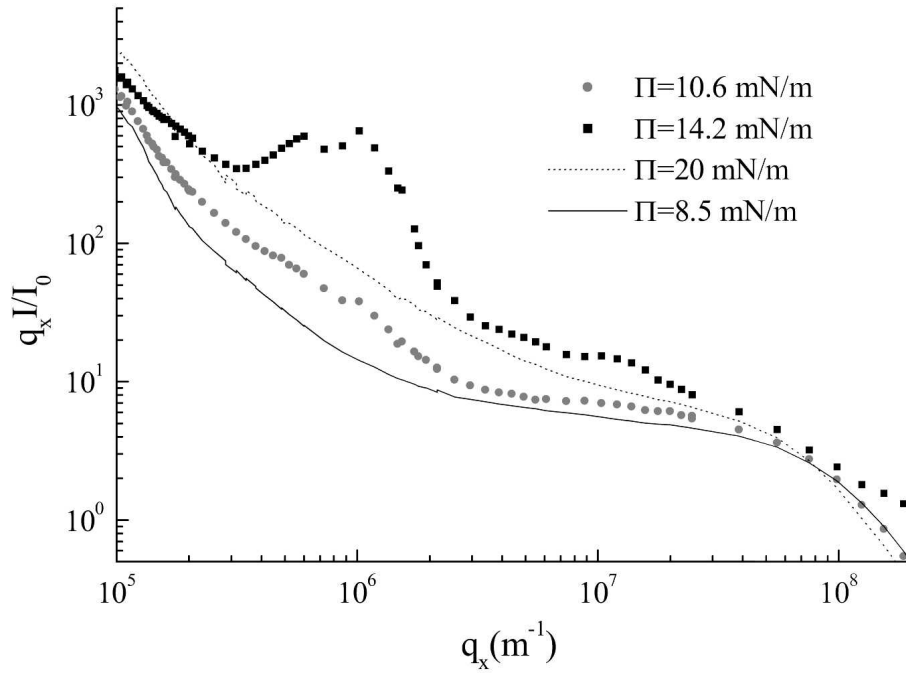


Figure 5.12 – Spectres de diffusion obtenus pour les deux pic observés sur la figure 5.11 comparés à des spectres obtenus à des pressions de surface proches.

- dans un premier temps, nous avons étalé une monocouche de copolymère 375/1730 à l’interface eau/air à partir d’un mélange DMSO/ CHCl_3 , que nous avons ensuite observée au BAM. Quand le copolymère est déposé à partir d’une solution DMSO/ CHCl_3 , il ne passe pas en quantité mesurable en solution dans la sous-phase. Au cours de la compression de la monocouche, on constate sur la figure 5.13 une augmentation globale de l’intensité de la lumière réfléchiée par l’interface, signe qu’elle se couvre de plus en plus et donc que la densité de molécules à l’interface augmente. **Aucune bande n’apparaît au cours de la compression.**

Toutefois, lors des expériences de compression au BAM nous sommes limités en compression par des problèmes d’encombrement et nous n’avons pas pu explorer un grand domaine de pressions de surface. Nous avons donc recommencé ces expériences en microscopie à contraste de phase jusqu’à observer le collapse de la monocouche. Pour de hautes pressions de surface ($\sim 40 - 45 \text{ mN/m}$) et avant le “collapse” de la monocouche ($\sim 50 \text{ mN/m}$), nous avons pu observer la formation de quelques structures à l’interface.

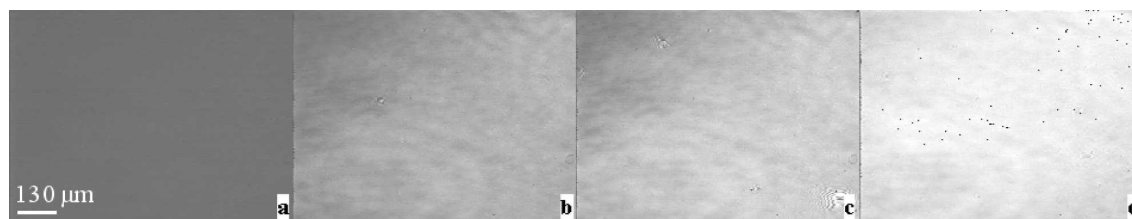


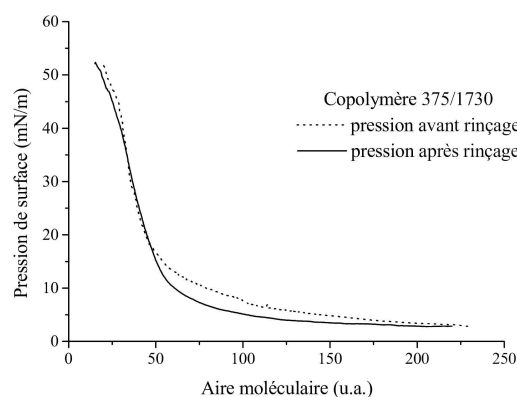
Figure 5.13 – Evolution de l'intensité lumineuse perçue au BAM lors de la compression de la monocouche de copolymère 375/1730 pour des pressions respectives de (a) 3 mN/m, (b) 15 mN/m, (c) 21 mN/m et (d) 35 mN/m, le dépôt ayant été effectué en DMSO/ CHCl_3 .

- dans un second temps, nous avons utilisé une monocouche de copolymère étalé à partir d'un mélange méthanol/eau. La sous-phase de cette monocouche a ensuite été rincée par de l'eau pure suivant le dispositif décrit sur la figure 5.14. Le niveau d'eau sous la monocouche est maintenu constant lors du rinçage. Pour ce faire, nous avons rincé la sous-phase en maintenant la pression constante à 3 mN/m (le capteur de Whilhelmy est un bon capteur de niveau d'eau) et en vérifiant visuellement (à l'aide du microscope) le niveau d'eau. Nous avons ensuite contrôlé que la monocouche n'a pas perdu de molécules en enregistrant l'isotherme de compression. Celle-ci est simplement légèrement décalée en pression de surface par rapport à l'isotherme d'avant rinçage. Notons qu'une perte de molécules par l'interface se traduirait par un décalage en aire qui n'est pas observé ici. La cuve a ainsi été rincée avec 10 fois son volume d'eau et un échantillon de la sous-phase a ensuite été analysé afin de détecter la présence résiduelle de copolymère dans la sous-phase. La mesure de l'absorption UV de ce prélèvement montre qu'il ne reste pas de copolymère en quantité détectable en solution et que l'on a donc bien rincé la sous-phase. L'observation de la compression de la monocouche (cf. figure 5.14.b) montre l'absence de structures à l'interface. A haute pression (supérieure à 40 mN/m) et jusqu'au "collapse" de la monocouche apparaissent des plis sur la surface.

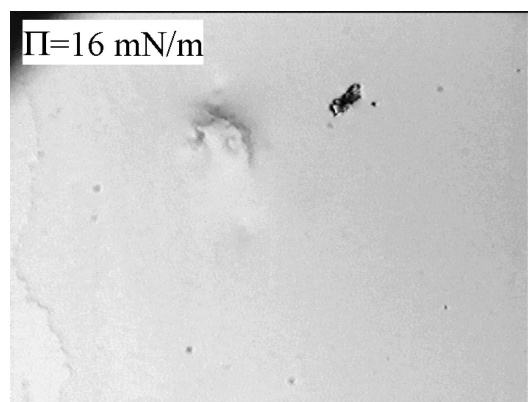
Dans les deux cas nous n'observons pas l'apparition des bandes à l'interface. Il semble donc que c'est bien le copolymère présent dans la sous-phase qui est responsable du flambage de la monocouche.

On peut aussi vérifier que les conditions d'étalement (responsables des conditions dans lesquelles se trouve la monocouche) ne sont pas la source du flambage de la monocouche. En effet, suivant la concentration en copolymère, la taille des gouttes ou le temps de dépôt, il est possible que l'on crée une certaine quantité de défauts à l'interface qui pourraient être à l'origine du flambage.

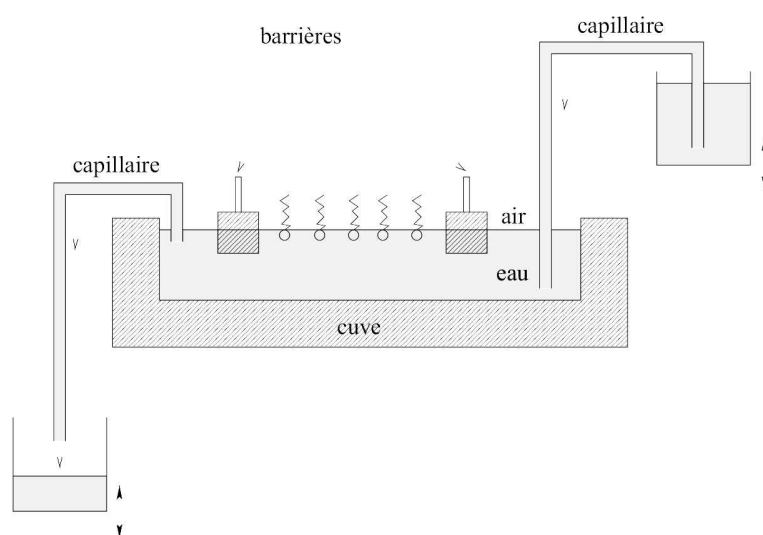
Afin de montrer que le flambage est induit par la présence de copolymère en sous-phase, nous avons choisi de changer de solvant d'étalement et d'incorporer directement dans la sous-phase des quantités contrôlées de copolymère. Pour ce faire, on étale une monocouche de copolymère à partir d'une solution DMSO/ CHCl_3 et on injecte dans la sous-phase du copolymère en solution dans le mélange eau/méthanol. On utilise pour cela la cuve munie d'un puits, ce qui permet



(a)



(b)



(c)

Figure 5.14 – (a) Comparaison des isothermes de compression avant et après rinçage de la sous-phase de la monocouche initialement déposée en eau/méthanol. (b) Image en microscopie de contraste de phase de l'interface après rinçage (à comparer avec l'image de la figure 5.1). Les dimensions de l'image sont $2300 \times 1730 \mu\text{m}$. (c) Dispositif de rinçage de la monocouche.

d'agiter légèrement la sous-phase de façon à la rendre homogène. On observe alors au cours de la compression la formation de bandes à l'interface.

Nous avons vu précédemment que la monocouche flambe si la pression de surface dépasse un certain seuil. En utilisant la méthode qui consiste à déposer une monocouche à partir d'une solution DMSO/ CHCl_3 et à injecter dans la sous-phase du copolymère, on peut étudier comment évolue ce seuil de pression de surface avec la concentration en copolymère dans la sous-phase. La figure 5.15 montre ainsi l'évolution de la pression critique d'apparition des bandes en fonction de la concentration de la sous-phase en copolymère.

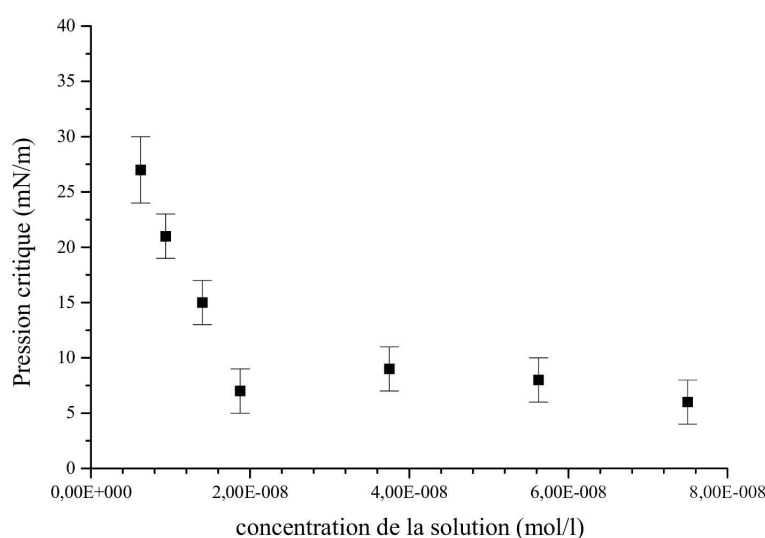


Figure 5.15 – Évolution de la pression seuil d'apparition des bandes en fonction de la concentration de la sous-phase en copolymère.

Comme nous pouvons le constater, cette courbe présente deux régimes : au-delà d'une certaine concentration, la pression critique d'apparition des bandes est constante, en-deçà, ce seuil en pression tend à augmenter lorsque la concentration diminue. La limite vers une concentration nulle se situe vers 35-40 mN/m. Cette courbe ressemble beaucoup aux courbes de mesure de la tension de surface d'une solution d'amphiphile soluble en fonction de la concentration : au-delà d'une certaine concentration, appelée concentration micellaire critique, les amphiphiles s'auto-assemblent en solution pour former des micelles et la quantité de molécules libres n'augmente plus. Nous n'avons pas mesuré cette concentration pour les copolymères que nous étudions mais nous savons que pour des systèmes très similaires [3, 102, 103] elle est du même ordre de grandeur que la concentration critique au-delà de laquelle la pression critique d'apparition des bandes ne diminue plus. Il est donc possible que seul le copolymère libre (non associé sous forme de micelles) contribue au flambage de la monocouche. A concentration en solution nulle, il est aussi possible que du

copolymère quitte l'interface et induise le flambage de par sa présence dans la sous-phase (cas du copolymère étalé en DMSO/ CHCl_3 fortement comprimé).

On peut aussi considérer le problème de la concentration en copolymère de la sous-phase sous un autre angle. En effet, bien que le copolymère soit présent en faibles quantités ($5 \cdot 10^{-8}$ mol/l) la solution n'est plus en régime dilué et il est alors possible que la structuration de la solution soit à l'origine de la taille caractéristique du flambage. Intéressons-nous donc à la partie polyélectrolyte du copolymère et considérons un homopolymère de mêmes caractéristiques et à la même concentration. Le polystyrène sulfonate n'est pas tensioactif à ces concentrations [1]. Le volume occupé par une chaîne polyélectrolyte est de l'ordre de $4 \cdot 10^6 \text{ nm}^3$. Dans nos conditions expérimentales le volume disponible par chaîne est de $2 \cdot 10^7 \text{ nm}^3$. Cela nous montre bien que l'on ne peut plus négliger les interactions entre chaînes au sein de la solution. Drifford et Dalbiez [104] ainsi que Krause et collaborateurs [105] ont effectué des expériences de diffusion quasi-élastique de la lumière sur des solutions de poly(styrène sulfonate) dans l'eau. L'une des études [105] porte sur des chaînes de longueur équivalente (1360 maillons) à la partie polyélectrolyte de nos copolymères (1730 maillons). Ils ont montré que dans le régime de concentration que nous utilisons, la solution doit être considérée en régime semi-dilué. Ce régime peut être mis en évidence par l'existence en diffusion aux petits angles d'un pic de corrélation appelé "pic polyélectrolyte". Cependant, les chaînes polyélectrolytes interagissent entre elles sur des échelles qui restent inférieures à la taille caractéristique des bandes observées. Ainsi, pour un copolymère de même longueur que le copolymère 375/1730 la position de ce pic conduit à une taille de l'ordre de 500 nm alors que les bandes observées ont une largeur de 20 μm . La structuration de la solution présente sous la monocouche n'est donc pas directement à l'origine du flambage de la monocouche.

5.3.2 Dépendance avec la taille du copolymère

Copolymère identique à l'interface et dans la sous-phase

Les propriétés des monocouches de copolymère dépendent fortement de la taille de ces copolymères, en particulier de la longueur de la chaîne polyélectrolyte. Nous avons donc étudié les déformations de l'interface pour des copolymères de différentes tailles. Nous avons observé, à l'aide du BAM et de la microscopie à contraste de phase, la compression de monocouches de quatre copolymères de PtBS/PSSNa de longueur différente, tous peu solubles dans l'eau. Ces polymères ont été présentés dans la première partie du manuscrit (chapitre 2), où nous avons étudié leurs isothermes de compression. La figure 5.16 montre ainsi le flambage d'une monocouche de copolymère 131/764 observé à l'aide du BAM. Comparons cette image à celle obtenue pour le copolymère 375/1730 (cf. figure 5.5) avec le même objectif. Nous observons que la taille des structures change avec le copolymère utilisé. On peut constater la très grande régularité de bandes observées. Elle nous est confirmée par l'analyse de la transformée de Fourier de l'image qui est présentée figure 5.17. Le pic du spectre de puissance est beaucoup plus visible sur cette figure que dans le cas du copolymère 375/1730 (cf. figure 5.6). On mesure ainsi une quasi-longueur d'onde de flambage de 14 μm . Les bandes obtenues avec le copolymère 63/356 sont trop petites pour

pouvoir être observées à l'aide du BAM et n'ont été observés qu'en microscopie de contraste de phase.

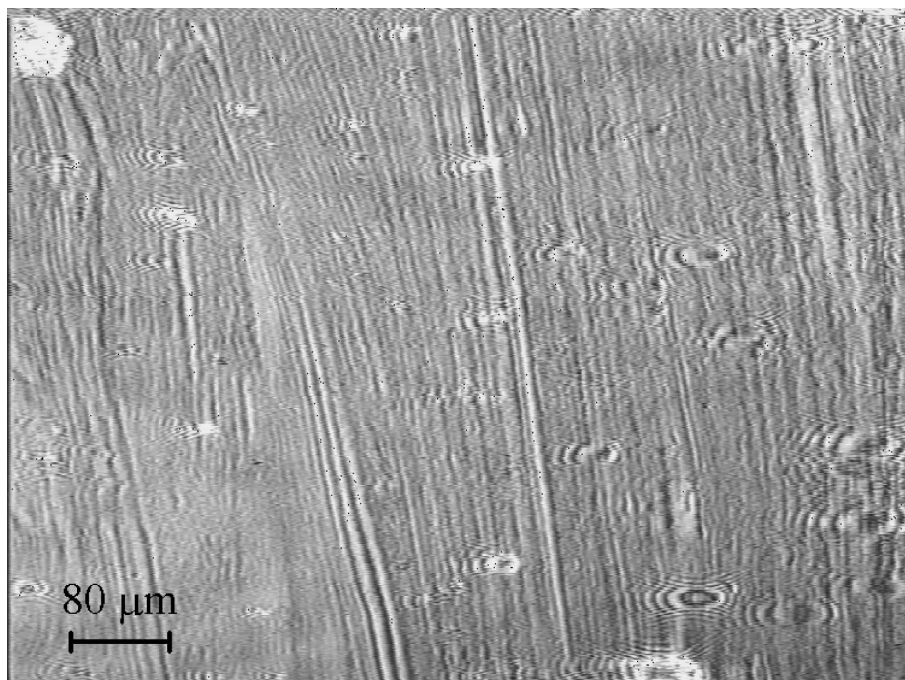


Figure 5.16 – Bandes apparaissant lors de la compression d'une monocouche de copolymère 131/764 déposé sur de l'eau pure à partir d'une solution méthanol/eau.

La figure 5.18 montre la dépendance de la taille des structures observées avec la longueur de la chaîne polyelectrolyte. Nous avons porté sur cette courbe la taille des bandes observées pour chacun des copolymères. De plus, nous avons ajouté le résultat obtenu par Fontaine et collaborateurs [62] qui ont observé le flambage pour un copolymère de PtBS/PSSNa plus court que ceux que nous avons utilisés et légèrement plus dissymétrique, le 4/128. Ce copolymère, très soluble dans l'eau, n'a été étudié que par diffusion diffuse de rayons X sur l'interface eau/air et uniquement par technique d'adsorption à partir d'une solution de grande concentration. Nous constatons que les tailles des structures observées dépendent linéairement de la longueur de la chaîne chargée.

Copolymères différents à l'interface et en solution

Jusqu'à présent nous n'avons étudié que le flambage d'une monocouche de copolymère déposée à l'interface en présence du même copolymère dans la sous-phase. Que se passe-t-il lorsque l'on change de copolymère dans la sous-phase ? Nous avons réalisé l'expérience en étalant une couche de copolymère 375/1730 à l'interface (à partir d'une solution DMSO/ CHCl_3) et en injectant du copolymère 131/764 dans la sous-phase. Nous avons aussi réalisé l'expérience inverse : un copolymère court à l'interface et un autre plus long injecté dans la sous-phase. Dans les deux

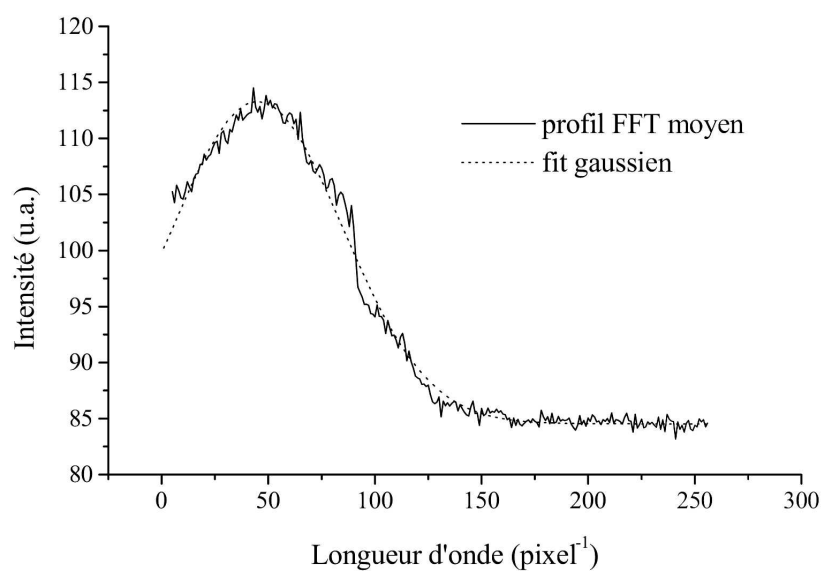


Figure 5.17 – Spectre de puissance de la transformée de Fourier de l'image 5.16.

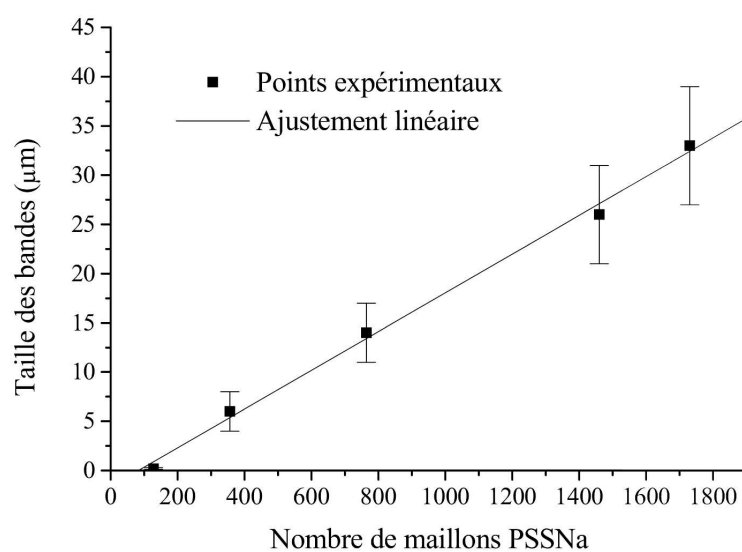


Figure 5.18 – Évolution de la taille des bandes observées avec la longueur de la chaîne polyélectrolyte.

cas, nous avons obtenu la formation de bandes dont la taille correspond à la largeur mesurée pour un dépôt du copolymère présent dans la sous-phase. C'est donc le copolymère présent dans la sous-phase qui donne les caractéristiques de la déformation de l'interface !

Le copolymère présent dans la sous-phase étant responsable du flambage de la monocouche et de ces caractéristiques, il est envisageable qu'il s'adsorbe spontanément à l'interface, créant localement une perturbation qui induit le flambage. Il est même possible qu'un échange de molécule ait lieu entre l'interface et la sous-phase.

Nous allons tester cette hypothèse en réalisant l'expérience suivante : on étale à l'interface le copolymère court (63/356) à partir d'une solution DMSO/ CHCl_3 . On ajoute ensuite dans la sous-phase du copolymère 375/1730 à partir d'une solution eau/méthanol, dans les mêmes quantités que lors d'un dépôt à l'interface. On attend quelques heures puis on comprime cette monocouche jusqu'à observer le flambage : la taille des bandes doit alors être caractéristique du copolymère 375/1730. Après décompression on rince la sous-phase de façon à éliminer tout le copolymère présent dans l'eau sous la monocouche.

Lors de la compression suivante, une petite quantité du copolymère présent à l'interface passe en solution. On se retrouve alors dans la situation décrite au paragraphe précédent (même copolymère à l'interface et en solution). Les bandes qui apparaissent ensuite sont caractéristiques de ce copolymère. S'il n'y a pas eu d'échange entre l'interface et la solution les bandes seront celles du copolymère 63/356. S'il y a eu échange les bandes seront alors celles du copolymère 375/1730. La différence de taille de bande entre ces deux copolymères ($30\ \mu\text{m}$ et $6\ \mu\text{m}$) est suffisamment grande pour ne pas confondre l'origine du flambage observé. Nous avons observé des bandes de taille caractéristique $30\ \mu\text{m}$ et constaté ainsi qu'il y a un échange de molécules entre l'interface et la sous-phase. Pour confirmer ce résultat, nous avons voulu réaliser l'expérience inverse.

Celle-ci s'est avérée plus difficile à mettre en oeuvre car les quantités de copolymère qu'il faut ajouter en solution pour observer le flambage de la monocouche dépendent de la taille du copolymère. Ainsi, il est nécessaire d'ajouter dix fois plus de copolymère 131/764 que de copolymère 375/1730 pour favoriser le flambage de la monocouche. Après rinçage de la sous-phase, nous avons pu observer deux tailles caractéristiques lors du flambage de la couche avant le "collapse". Pour le copolymère 63/356, cette expérience s'est même avérée impossible. Cette expérience montre ainsi que cet échange est très vraisemblablement gouverné par la taille de la chaîne hydrophobe de PtBS qui permet un ancrage plus ou moins fort du copolymère à l'interface. Il serait intéressant de vérifier ce point avec d'autres expériences en utilisant des copolymères diblocs ayant des chaînes polyélectrolytes identiques mais des chaînes hydrophobes de longueurs différentes.

Nous avons montré que la taille des bandes dépend de la longueur de la chaîne polyélectrolyte du copolymère présent en sous-phase, que le copolymère présent en sous-phase se place à l'interface et l'on sait que l'épaisseur de la brosse de polyélectrolyte varie linéairement avec la longueur de la chaîne en régime de brosse osmotique. Cette expérience apporte alors une information importante : la taille des bandes observées dépend de l'épaisseur de la monocouche.

5.3.3 Dépendance avec la salinité de la sous-phase

Les copolymères que nous avons étudiés sont des copolymères dibloc neutres-chargés. Ces copolymères forment un ensemble de macro-ions et de contre-ions en solution. Lorsqu'ils sont libres (non associés sous forme de micelles) ils peuvent alors être considérés comme des ions multivalents et leur contre-ions. On peut donc se demander quelle peut-être l'influence de l'ajout de sel à la sous-phase sur le flambage des monocouches et s'il est possible d'induire le flambage d'une monocouche en ajoutant du sel en sous-phase afin de simuler la présence de copolymère.

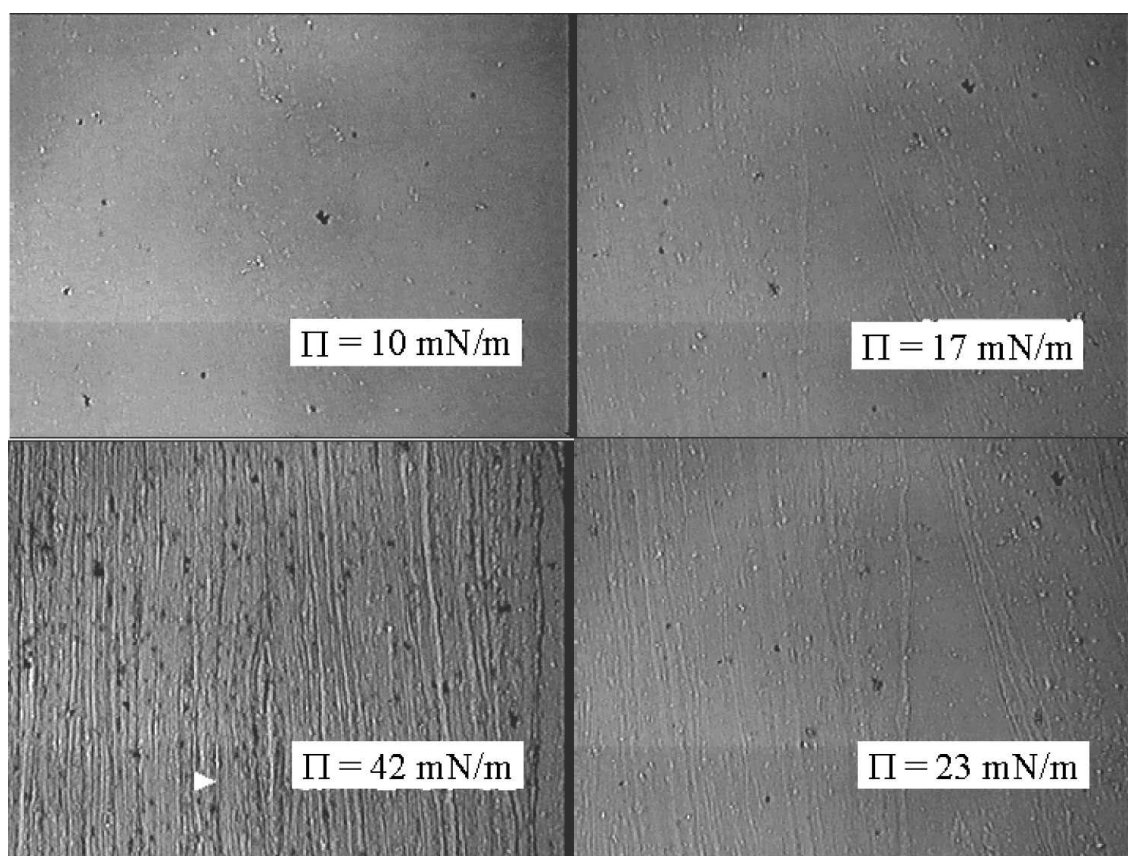


Figure 5.19 – Structuration d'une monocouche de copolymère dibloc déposée à partir d'une solution eau/méthanol sur de l'eau salée à 0.01 mol/l en NaCl. Les dimensions de chaque image sont $2300 \times 1730 \mu\text{m}$.

Nous avons donc réalisé des isothermes de compression des monocouches de copolymère 375/1730 déposées à partir d'une solution DMSO/ CHCl_3 sur de l'eau salée, pour différentes salinités (de 10^{-3} à 1M en NaCl). Le dépôt de copolymère à partir d'une solution DMSO/ CHCl_3 permet d'éviter le passage en solution du copolymère. Les forces ioniques de ces sous-phases permettent d'obtenir ainsi des forces ioniques identique à la force ionique de la sous-phase riche en copolymère. Lors des différentes compressions nous n'avons pas observé de flambage de la monocouche. On peut donc dire que le flambage des monocouches n'est pas du à un effet d'écran

électrostatique induit par les chaînes polyélectrolytes présentes en solution qui serait mimé par l'ajout de sel dans l'eau. Ces observations semblent aussi infirmer l'influence forte de la courbure spontanée sur le flambage : en effet, on peut penser que l'ajout de sel modifie la courbure spontanée en modifiant la conformation des chaînes à l'interface.

Par contre, nous avons fait la même expérience pour des monocouches étalées à partir de solution eau/méthanol sur de l'eau salée à 10^{-2} M en NaCl et nous avons pu observer la formation de structures. La figure 5.19 montre les différents phénomènes observés : la monocouche se déforme tout d'abord sous la forme de petites galettes puis, pour des pressions de surface plus importantes que dans le cas sans sel, il y a apparition des bandes.

Nous avons alors étendu notre champ d'investigation en concentrations en sel : nous avons fait varier la concentration de la sous-phase en sel de 0.001 M à 1M. Nous avons ensuite relevé les pressions critiques d'apparition des galettes et les pressions critiques d'apparition des bandes, que nous avons placées sur la figure 5.20. Le seuil critique d'apparition des ces galettes semble constant quelle que soit la concentration en sel de la solution.

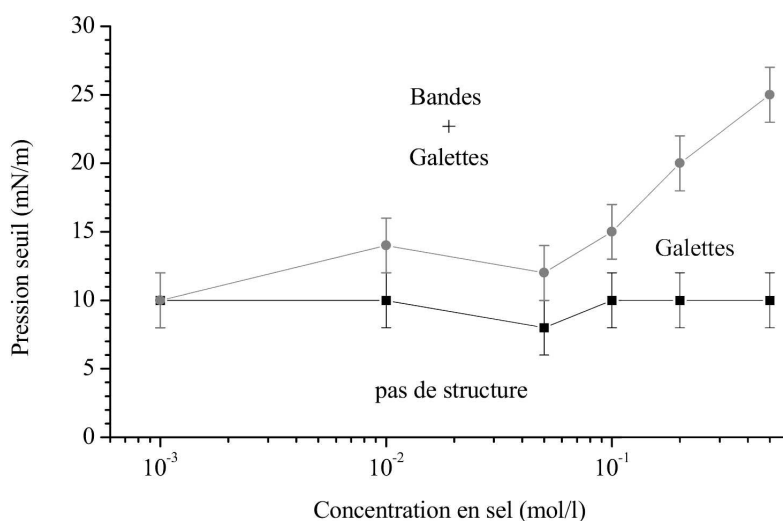


Figure 5.20 – Évolution de la pression seuil d'apparition des différentes structures en fonction de la concentration en sel monovalent (NaCl) dans la sous-phase.

Nous avons aussi réalisé des expériences de diffusion diffuse des rayons X sur une monocouche de copolymère 375/1730 étalée sur de l'eau salée à 0.5 M en NaCl. Nous observons sur la figure 5.21 une augmentation de l'intensité diffusée avec la pression de surface. Tout comme les expériences précédentes sur de l'eau pure, pour calculer l'intensité diffusée par cette interface, il faut ajouter un terme de rugosité supplémentaire au modèle d'ondes capillaires. Nous avons choisi

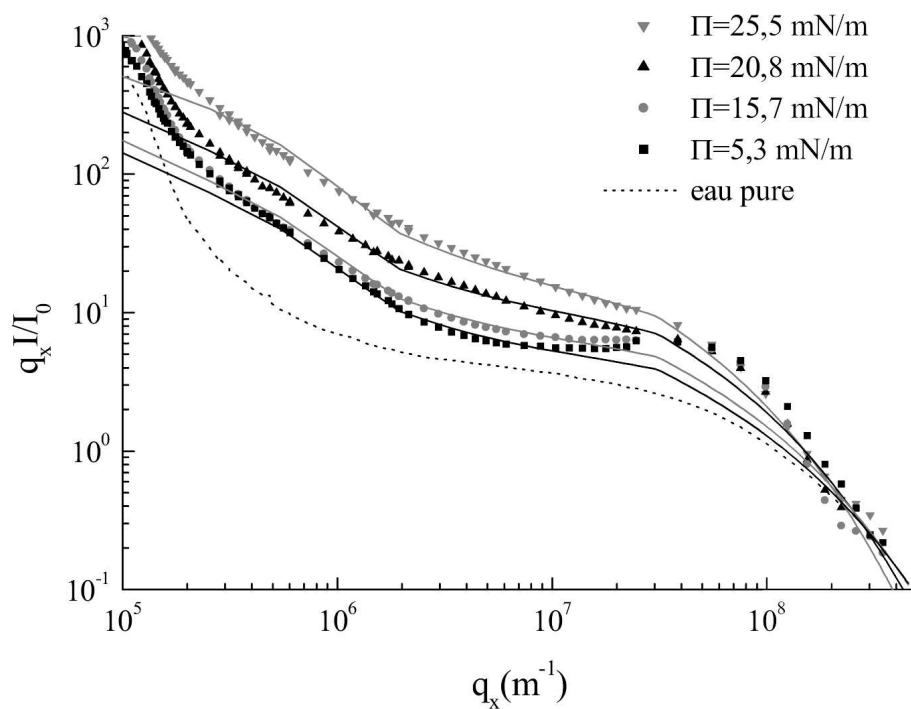


Figure 5.21 – Intensité diffusée par une monocouche de copolymère 375/1730 déposée à partir d'un mélange eau/méthanol sur de l'eau salée à 0.5M en NaCl pour différentes valeurs de la pression de surface. Les courbes en traits pleins sont l'ajustement par le modèle 5.22.

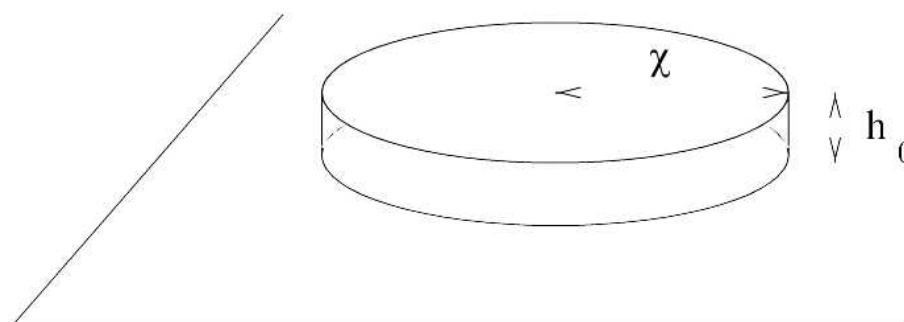


Figure 5.22 – Modélisation de l'interface sur de l'eau salée

de modéliser les structures observées par des galettes plates de hauteur h_0 , de rayon χ , et de taux de couverture τ (cf. figure 5.22).

Comme dans le cas des bandes nous pouvons calculer la fonction de corrélation des hauteurs de cette interface. En suivant le même raisonnement nous obtenons l'équation (5.2) :

$$\langle \zeta(\mathbf{0})\zeta(\mathbf{r}_{\parallel}) \rangle = 2A \left(\frac{1 - \cos(q_z h_0)}{q_z^2} \right) \tau \rho^2 e^{\left(\frac{-r}{\chi}\right)} \quad (5.2)$$

Cette fonction diffère de la relation (5.1) par le terme en $e^{(-r/\chi)}$ au lieu de $e^{(-x/\chi)}$. Nous avons pu calculer de la même façon que précédemment l'intensité diffusée par l'interface pour de tels objets. Nous mesurons tout d'abord sur des images de microscopie optique le taux de couverture à une pression de surface de 20 mN/m. Nous ajustons ensuite à l'aide de cette valeur de τ les paramètres correspondants (χ , Π , h_0) au spectre de diffusion. Pour les calculs aux autres pressions, on conserve alors la valeur de h_0 obtenue. Les résultats que nous avons obtenus sont rappelés au tableau 5.2 et sont en bon accord avec les mesures optiques effectuées (pour χ et τ). Ils rendent bien compte de l'augmentation d'intensité diffusée pour $q_x < 10^7 \text{ m}^{-1}$.

Pour des transferts de vecteurs d'onde plus grand on observe un pic de l'intensité diffusée à $q_x = 4 \cdot 10^{-7} \text{ m}^{-1}$ qui ne nous permet pas de déterminer la rigidité de courbure de l'interface. Ce pic correspond à des corrélations au sein de l'interface sur une petite échelle (150 nm) que nous n'avons pas prises en compte dans notre modèle. En effet, il nous semble peu souhaitable de complexifier outre mesure la description de la diffusion de l'interface. L'ajout de paramètres supplémentaires permettrait vraisemblablement d'obtenir un meilleur accord entre l'intensité diffusée et l'intensité calculée, mais on ne disposerait pour l'instant d'aucun moyen de vérifier leur pertinence.

Π mesurée	Π ajustée	χ	$\Delta\chi$	h_0	Δh_0	τ
25.5 mN/m	50 mN/m	$4 \mu\text{m}$	$\pm 1 \mu\text{m}$	1.6 nm	$\pm 0.3 \text{ nm}$	22 %
20.8 mN/m	40 mN/m	$4 \mu\text{m}$	$\pm 1 \mu\text{m}$	1.6 nm	$\pm 0.3 \text{ nm}$	10 %
15.7 mN/m	20 mN/m	$4 \mu\text{m}$	$\pm 1 \mu\text{m}$	1.6 nm	$\pm 0.3 \text{ nm}$	6 %
5.3 mN/m	5.3 mN/m	$4 \mu\text{m}$	$\pm 1 \mu\text{m}$	1.6 nm	$\pm 0.3 \text{ nm}$	5 %

Tableau 5.2 – Présentation des différents paramètres utilisés pour ajuster les calculs aux spectres expérimentaux.

Ces différentes expériences nous permettent de caractériser et de quantifier les propriétés des structures formées à l'interface par la monocouche de copolymère. De ces informations nous allons examiner plusieurs mécanismes de flambage des monocouches.

5.4 Origine du flambage

Nous avons vu au chapitre 3 un certain nombre de mécanismes possibles susceptibles d'expliquer le flambage des monocouches. Nous pouvons maintenant essayer, à partir des différents résultats caractérisant la déformation de nos monocouches de copolymère, de proposer un mécanisme plausible pouvant expliquer le flambage de ces monocouches.

Dans leurs descriptions du flambage tant Hu et Granek [7] que Milner et collaborateurs [57] ne font intervenir que la monocouche dans leurs mécanismes. Cette monocouche est considérée comme fluide et insoluble dans la sous-phase.

Si l'on écarte provisoirement les problèmes de solubilité dans la sous-phase, les ordres de grandeur des pressions seuil d'apparition du flambage obtenus par ces théoriciens sont beaucoup plus élevés que nos valeurs relevées. De plus, notre mécanisme doit prendre en compte le fait que la monocouche n'est plus fluide ainsi que de l'influence du copolymère présent dans la sous-phase qui est responsable des structures observées.

5.4.1 Flambage de l'interface chargée

On peut envisager tout d'abord la possibilité qu'il existe des charges de surface qui induisent le flambage de l'interface. Il est ainsi possible que la monocouche ne soit pas une brosse parfaite et que, au sein des défauts, il se forme des boucles où des portions de chaînes présentes en sous-phase viennent se placer à l'interface.

Comme nous l'avons vu au chapitre 3, ce phénomène peut expliquer certaines propriétés du flambage. En particulier les calculs nous montrent que l'addition de sel ne modifie pas la longueur d'onde du flambage. Expérimentalement cette hypothèse est vérifiée : le flambage est toujours présent même s'il y a une modification de la morphologie de la déformation. Pour obtenir des déformations de longueur d'onde λ de l'ordre de $10 \mu m$ il faut une densité de charges de surface σ_0 telle que :

$$\sigma_0 = \sqrt{\frac{4\pi\epsilon_0\gamma}{\lambda}} \quad (5.3)$$

Pour une pression de surface de l'ordre de 10 mN/m il faut ainsi que la densité surfacique de charge soit de $5 \cdot 10^{-3} \text{ électron/nm}^2$. Cela représente une charge de surface peu importante ; ainsi, l'aire moléculaire est de l'ordre de 10000 \AA^2 pour cette pression et cette densité surfacique correspond à $0.5 \text{ charges/molécule}$. Il suffit donc de la présence de quelques segments à l'interface pour faire flamber l'interface.

Cependant, ce modèle n'apporte pas une description complète du flambage observé. Ainsi, il ne permet pas une description claire de la dépendance linéaire de la taille des bandes avec la longueur de la chaîne polyélectrolyte présente à l'interface : il faut supposer une augmentation de la densité de charge lorsque la taille du copolymère à présent à l'interface diminue. De plus, si l'on suppose que l'origine de la relaxation de la monocouche (décrite au chapitre 2) vient de la désorption de segments adsorbés à l'interface, il faut alors supposer que les interactions avec le copolymère présent dans la sous-phase bloquent les segments adsorbés à l'interface. En effet, la

diminution de pression observée conduirait à une augmentation de la densité de charge à l'interface (pour maintenir une taille de bande constante) et il semble peu logique qu'une diminution de la quantité de maillons adsorbés s'accompagne d'une augmentation de la densité surfacique de charge ; on s'attend plutôt à l'effet inverse.

5.4.2 Flambage d'une monocouche rigide

Jusqu'à présent nous avons considéré la monocouche comme étant fluide. Cependant nos observations optiques semblent au contraire montrer que la monocouche se rigidifie lors de sa compression.

Film sur substrat visqueux

Essayons alors de décrire le flambage de la monocouche par le modèle de flambage d'une plaque élastique sur un substrat visqueux que nous avons explicité au chapitre 3. Dans cette description nous avons mis en évidence la possibilité pour une plaque élastique de flamber selon une gamme de vecteurs d'onde et l'existence d'un vecteur d'onde dont la vitesse de croissance est maximum. Il est défini par :

$$k = \sqrt{2\sigma h/D} \quad (5.4)$$

où $D = Eh^3/12(1-\nu^2)$ est la rigidité de flexion de la couche élastique défini à partir de : h , E et ν , respectivement l'épaisseur, le module d'Young, et le coefficient de Poisson de la monocouche. σ est la contrainte à laquelle est soumise la monocouche.

Le résultat remarquable de cette description est que la longueur d'onde de flambage $2\pi/k$ est proportionnelle à l'épaisseur h du film élastique étudié. Nous avons observé dans notre cas que le flambage est proportionnel à la longueur de la chaîne polyélectrolyte présente en solution qui semble s'échanger avec la chaîne à l'interface. Or l'épaisseur d'une brosse de polyélectrolyte est justement proportionnelle à la taille de la chaîne polyélectrolyte (cf. chapitre 1). Ce modèle permet donc de décrire une des caractéristiques essentielles du flambage de ces monocouches.

Pour les différents copolymères que nous avons étudiés les tailles caractéristiques du flambage sont comprises entre 6 et 30 μm . Cela correspond à un rapport $\sigma h/D$ de l'ordre de $10^{-10} m^{-2}$. En première approximation, on peut supposer que D la rigidité de flexion de la monocouche et la rigidité de courbure de la monocouche κ_c sont identiques c'est à dire de l'ordre de $1000 k_B T$. Le terme σh vaut alors : $10^{-7} N/m$. Ce terme est bien homogène à une pression de surface mais il est différent de la pression de surface Π .

Plusieurs questions restent alors en suspens quant aux valeurs des différents paramètres D et σ . S'il semble légitime de penser que D et κ_c ne diffèrent pas l'un de l'autre de plusieurs ordres de grandeur, la mesure de σ est quant à elle beaucoup plus délicate. Nous pouvons en effet constater les écarts entre la mesure de la pression de surface Π et le produit σh . La mesure de la contrainte au sein de la monocouche n'est pas aisée, d'autant plus que la couche ne semble pas très homogène : la monocouche montre en effet des domaines plissés séparés. Il est probable que la mesure de la

pression de surface ne soit pas la tension qui est réellement appliquée aux domaines, qui permet localement la création de déformations de la taille observée.

Film sur substrat solide

Le fait que la pression de surface à laquelle apparaît le flambage est fonction de la concentration en copolymère de la sous-phase n'a pas encore été pris en compte dans les modèles présentés. De plus, pour les concentrations étudiées le copolymère en solution n'est plus en régime dilué : il y a une forte interaction entre les différentes chaînes de copolymère en solution qui peut apporter une certaine élasticité à la sous-phase.

Dans le modèle de flambage d'une plaque élastique sur un substrat solide décrit au chapitre 3, le flambage apparaît pour une contrainte seuil σ_{cri} définie par :

$$\sigma_{cri} = \frac{3}{\sqrt[3]{(3 - \nu_c)^2(1 + \nu_c)^2}} E_c^{\frac{2}{3}} E^*^{\frac{2}{3}} \quad (5.5)$$

Et la demi-longueur d'onde du flambage s'exprime par :

$$\left(\frac{\lambda}{h}\right)_{cri} = \pi \sqrt[3]{(3 - \nu_c)(1 + \nu_c)} \left(\frac{E^*}{E_c}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (5.6)$$

Ce modèle décrit lui aussi correctement le fait que la taille des bandes varie linéairement avec l'épaisseur de la monocouche. Déterminons les ordres de grandeur des modules élastiques du film E^* et de la sous-phase E_c . Posons que la rigidité de flexion D du film est du même ordre de grandeur que κ_c la rigidité de courbure et que h l'épaisseur de la monocouche est donnée par une brosse osmotique (100 nm pour $N=1730$ maillons), dès lors :

$$E^* = D/h^3 \sim 4 \cdot 10^3 \text{ Pa} \quad (5.7)$$

Pour des bandes de taille caractéristique $30 \mu\text{m}$, le module élastique de la sous-phase déduit vaut alors $E_c = 10^{-4} \text{ Pa}$. L'élasticité de la sous-phase, nécessaire au flambage est bien très réduite.

Ce modèle permet ainsi de rendre compte du flambage de la monocouche en fonction de la quantité de copolymère présent dans la sous-phase. L'existence et la détermination d'un seuil de pression de surface reste un sujet délicat à trancher car la monocouche n'est pas très homogène et la description de la répartition des contraintes de la monocouche par un unique paramètre Π , la pression de surface est peu réaliste.

5.4.3 Modélisation générale

La modélisation du flambage des monocouches de copolymère n'est pas chose aisée, en particulier il est difficile de rendre compte de toutes les propriétés que nous avons observées.

Ainsi le modèle de flambage d'une interface chargée permet de rendre compte de l'insensibilité du flambage au sel présent dans la sous-phase et de l'hétérogénéité de la monocouche qui permet l'absorption de segments chargés à l'interface. Par contre, il ne met pas clairement en évidence

la dépendance linéaire de la longueur d'onde du flambage avec l'épaisseur de la monocouche et l'influence du copolymère présent dans la sous-phase sur l'apparition des bandes.

Les modèles décrivant le flambage d'une monocouche élastique montrent bien une dépendance linéaire de la longueur d'onde de flambage avec l'épaisseur de la monocouche qui est une caractéristique essentielle de nos observations. Le modèle sur substrat élastique permet aussi de prendre en compte une éventuelle rigidification de la sous-phase due à la concentration en polymère dans la sous-phase. Par contre il est difficile de déterminer les différents paramètres structuraux décrivant la monocouche (contraintes et modules élastiques). De plus les hétérogénéités de la monocouche doivent très certainement modifier la répartition des contraintes au sein de la monocouche.

On peut finalement songer à un couplage entre ces trois visions différentes de la monocouche et de son flambage qui permettrait une description globale des caractéristiques du flambage que nous avons observé.

5.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons mis en évidence l'existence d'un phénomène peu courant : le flambage d'une monocouche de copolymère étalée à la surface de l'eau. Nous avons pu identifier quels sont les différents paramètres qui régissent l'apparition de ces structures et proposer des mécanismes susceptibles de rendre compte de nos observations. Il reste cependant assez frustrant de ne pouvoir montrer les déformations d'une telle interface que par une méthode indirecte : la diffusion des rayons X. On aimerait ainsi pouvoir mesurer directement les faibles variations de hauteur de l'interface. Il existe aujourd'hui des techniques permettant de visualiser de faibles variations de hauteur sur des interfaces solides comme la microscopie à force atomique. Dans la partie suivante de notre manuscrit nous allons montrer qu'il est possible d'utiliser cette technique pour l'observation de monocouches à l'interface eau/air.

Troisième partie

La microscopie à force atomique

Chapitre 6

Microscopie à force atomique en mode non-contact

Pendant longtemps l'observation des petits objets a été limitée par le pouvoir de résolution des microscopes optiques et les limites de la diffraction à une taille minimale de l'ordre de 300 nm. L'émergence en 1930 du microscope électronique à transmission a permis de reculer ces limites à l'échelle de l'angström [106]. Un autre pas a été franchi en 1982 avec l'invention du microscope à effet tunnel (STM) par Binnig et collaborateurs [107]. Ce microscope a été le précurseur d'une nouvelle classe de microscopes : les microscopes à sonde locale. Ces microscopes ne font pas appel à des lentilles pour former des images mais utilisent le déplacement sur des cales piezoélectriques d'une pointe très fine comme détecteur pour sonder localement les propriétés d'une surface.

Contrairement au STM, le microscope à force atomique (AFM [108] ou Scanning Force Microscope) ne nécessite pas d'échantillon conducteur. La simplicité de préparation des échantillons et la possibilité de travailler dans différents environnements (vide, air ou liquide) sont à l'origine de l'important développement de l'AFM qui est devenu aujourd'hui un outil courant pour observer la matière à l'échelle nanométrique.

Afin d'observer directement les surfaces liquides, nous avons développé une nouvelle technique AFM, dont les premiers résultats, présentés au chapitre suivant s'avèrent très prometteurs.

Dans ce chapitre nous allons décrire les différents modes de fonctionnement de l'AFM et plus particulièrement le mode non-contact utilisé pour l'observation de surfaces fragiles. Nous présenterons ensuite les avancées récentes dans l'imagerie de surfaces fluides par microscopie à sonde locale. Nous terminerons enfin par la description de notre dispositif expérimental et les développements nécessaires à la réalisation de nos expériences.

6.1 Principe

Le fonctionnement d'un microscope à sonde locale repose sur l'interaction d'une fine pointe et d'une surface sous l'effet des forces intermoléculaires existant entre les atomes ou molécules de la pointe et de l'échantillon. La détection du mouvement de la pointe lorsque l'on balaye la surface de l'échantillon permet de rendre compte de la topographie de la surface. Pour repérer le déplacement vertical de la pointe, celle-ci est solidaire d'un levier flexible (ou cantilever) dont la déflexion est mesurée par une détection optique. Un faisceau laser est réfléchi sur la partie supérieure du levier vers une photodiode quatre quadrants : la différence d'intensité relevée sur ces diodes permet de déduire la variation de hauteur du levier et donc de la pointe. Cette méthode de détection, illustrée à la figure 6.1 est très sensible car le faible déplacement vertical du levier est considérablement amplifié. On peut ainsi détecter des variations de hauteurs inférieures à 1 Å. Le facteur limitant la sensibilité de la détection est alors la vibration du levier sous l'effet de l'énergie thermique. Pratiquement cette limite est atteinte pour des leviers souples mais pour des leviers rigides, d'autres bruits limitent la détection.

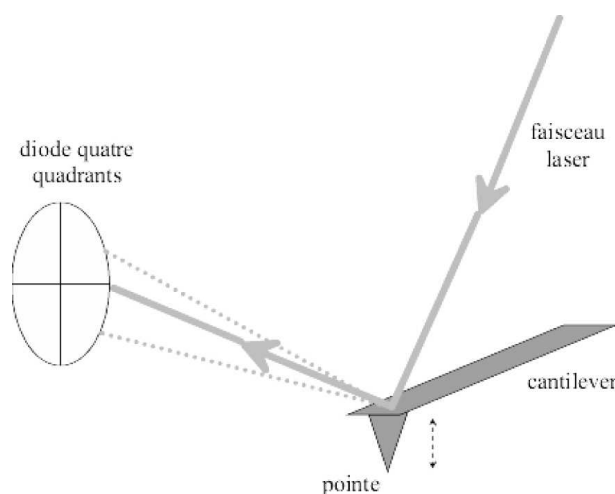


Figure 6.1 – Détection de la déflexion du cantilever lié à la pointe.

Décrivons plus précisément les interactions entre la pointe et l'échantillon. Leurs effets sur l'image obtenue dépendent de la nature de la force dominante, du mode utilisé, de la nature de l'échantillon ainsi que de la forme et de la finesse de la pointe. Les forces à courte portée sont les forces de répulsion atomique. Les forces à longue portée sont de différentes natures : les forces de van der Waals sont toujours présentes mais il est également possible d'utiliser des pointes sensibles aux forces magnétiques ou d'utiliser les interactions électrostatiques en polarisant l'échantillon. Lorsque l'on opère dans l'air, une fine couche d'eau recouvre généralement l'échantillon par condensation. Quand la pointe vient toucher cette couche, les forces capillaires attirent fortement la pointe sur l'échantillon.

La figure 6.2 montre les différents régimes dans lesquels peut travailler l'AFM en fonction de la distance à l'échantillon dans l'hypothèse où la pointe n'est soumise qu'aux forces de répulsion atomique à courte portée et aux forces attractives à longue portée de van der Waals. La force dominante dépend du mode de fonctionnement (contact, tapping ou non-contact).

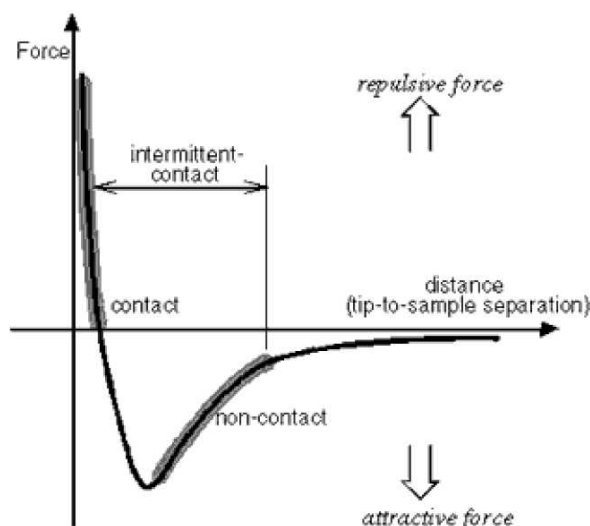


Figure 1-4. Interatomic force vs. distance curve

Figure 6.2 – Les différents modes de travail en microscopie AFM dans le cas d'interactions attractives de type van der Waals entre la pointe et l'échantillon, d'après la référence [109]. Les forces à courte portée sont les forces de répulsion atomique.

Décrivons les trois modes de fonctionnement différents : le mode contact, le mode tapping et le mode non-contact.

Le mode contact est le mode le plus simple de fonctionnement : la pointe touche de façon permanente la surface de l'échantillon et suit les aspérités de la surface lors du balayage. Ce mode d'imagerie permet l'obtention d'images stables, de haute résolution sur des surfaces dures [110]. Cependant les forces de compression et de cisaillement induites par le déplacement de la pointe sur la surface peuvent être la cause d'une érosion de la pointe ou de l'échantillon. Ce mode est donc mal adapté à l'observation de matériaux fragiles comme les matériaux biologiques ceux-ci étant généralement mous, liés par des interactions faibles et faiblement ancrés sur les substrats.

Le mode "tapping" [111] appelé aussi mode de contact intermittent, est un mode beaucoup plus doux pour la surface. La pointe AFM vibre à grande amplitude (10 à 40 nm) avec une haute fréquence (typiquement une centaine de kilohertz) et ne vient toucher la surface qu'en fin de cycle d'oscillation. Ce mode est un compromis entre le mode de contact et le mode de non-contact. La résolution est généralement très bonne et comme le contact avec la surface est très bref, les dommages causés par le frottement de la pointe sur la surface sont éliminés. Ce mode est de plus en plus utilisé en biologie pour l'observation d'échantillons in situ [112].

En mode de non-contact, la pointe vibre à haute fréquence (de l'ordre de 300 kHz) avec cette fois une faible amplitude (de l'ordre de quelques nanomètres) au dessus de la surface, idéalement sans jamais la toucher. Durant ces oscillations, la pointe est sensible uniquement aux forces à longue portée telles les forces de van der Waals. L'effet de ces forces sur les décalages en amplitude, phase ou fréquence de l'oscillation du levier est utilisé pour suivre la topographie de la surface. Le mode de non-contact est donc adapté à l'étude d'échantillons particulièrement fragiles car on évite a priori tout contact de la pointe avec la surface de l'échantillon. Par ailleurs ce mode a été utilisé en microscopie sous ultra-vide et a permis l'observation de surfaces avec une résolution atomique [113].

C'est ce mode que nous avons privilégié pour l'approche de surfaces liquides et dont nous allons détailler le principe de fonctionnement.

6.2 Le mode non-contact

6.2.1 Comportement du levier

La figure 6.3 présente un schéma illustrant le principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique en mode non-contact. Le levier est excité mécaniquement au niveau de son extrémité fixe par une céramique piézoélectrique, à une fréquence d'excitation ν_w légèrement supérieure à sa fréquence de résonance ν_0 . La pointe, située à l'extrémité opposée du levier, décrit alors un mouvement sinusoïdal de fréquence ν_w et d'amplitude A_0 . En approchant de la surface, la pointe est sensible aux forces de van der Waals à longue portée qui diminuent l'amplitude libre d'oscillation et la fréquence de résonance du levier. Des calculs plus complets montrent que la forme de la courbe de résonance se trouve également modifiée [114, 115, 116]. La figure 6.4 décrit la courbe de résonance du levier loin de la surface et sa déformation lors de l'approche de la surface. Cette diminution de l'amplitude libre est d'autant plus importante que la pointe se rapproche de la surface car les interactions pointe/échantillon augmentent lorsque la distance pointe/échantillon d diminue. Ainsi pour une fréquence d'excitation donnée, l'amplitude d'oscillation de la pointe dépend de la distance Z entre l'extrémité fixe du levier et la surface de l'échantillon. Le principe du mode non-contact est d'utiliser cette dépendance pour asservir la position du cantilever à une distance pointe/échantillon fixe lorsque la pointe balaye la surface. Cette technique est plus délicate à mettre en oeuvre que le mode "tapping" car les forces agissant sur la pointe sont très faibles (typiquement de l'ordre de 10 nN) mais elle est beaucoup moins perturbatrice pour la surface et pour la pointe (qui s'érodent au cours des expériences en mode contact).

Le déphasage de l'oscillation de la pointe avec l'oscillation créée par la céramique piezoélectrique est aussi modifié lors de l'approche de la pointe vers la surface. Ainsi, le signal de phase reflète parfois la topographie de la surface, mais l'interprétation complète des signaux de phase est plus complexe (cf. chapitre 7).

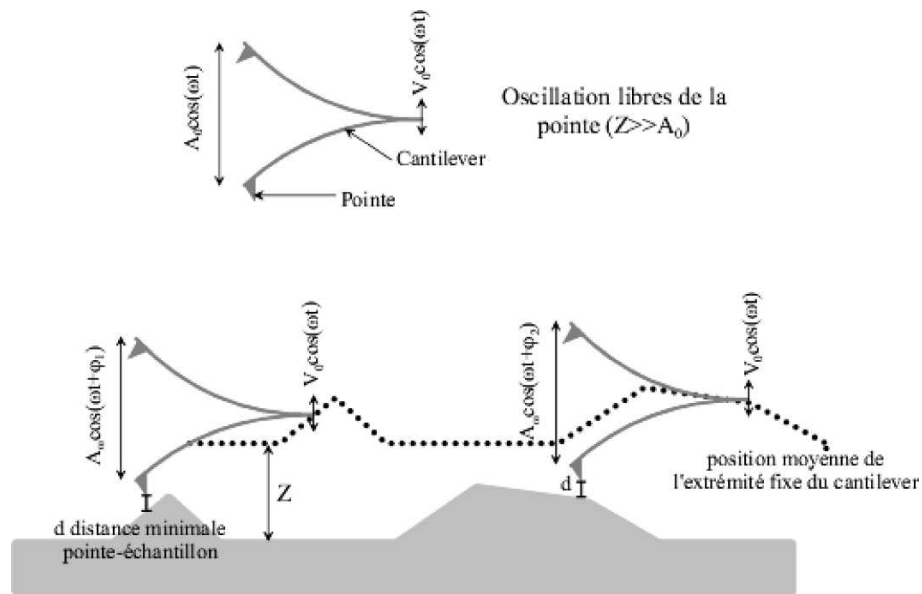


Figure 6.3 – Principe de fonctionnement de l'AFM en mode non-contact. Loin de la surface le mouvement oscillatoire de la pointe ($A_0 \cos(\omega t)$) est induit par une céramique piézoélectrique ($V_0 \cos(\omega t)$). L'image la surface est réalisée à une amplitude A_ω constante (équivalente à distance minimale pointe/échantillon (d) constante). Les variations de Z (en pointillé) reproduisent fidèlement les variations de hauteur de la surface et constituent l'image de topographie.

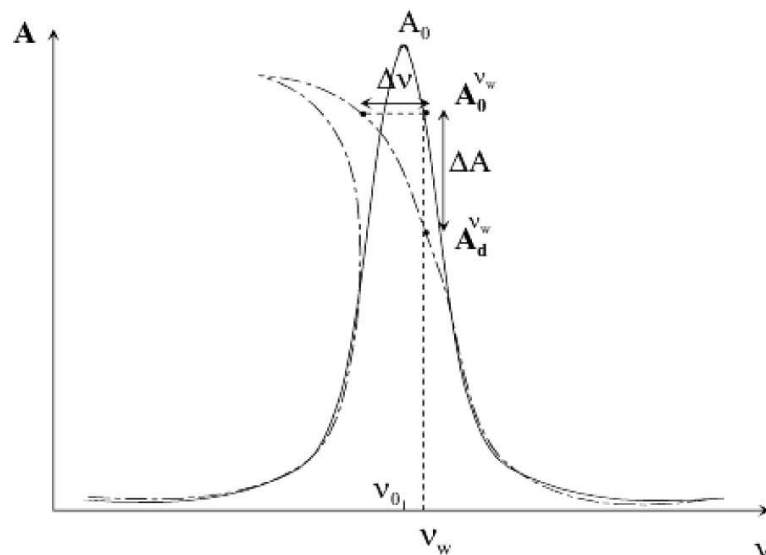


Figure 6.4 – Déformation de la courbe de résonance du cantilever lors de l'approche de la surface, d'après les références [114, 115, 116]. La courbe de résonance du cantilever loin de l'échantillon est représentée en trait plein et la courbe déformée par les interactions pointe/échantillon en trait pointillé. Les différentes méthodes de régulation en amplitude et en fréquence sont aussi illustrées.

6.2.2 Méthodes de régulation

Il existe plusieurs types d'asservissement en mode non-contact : soit par mesure de la variation d'amplitude ΔA , soit par mesure du décalage en fréquence $\Delta\nu$. Le comportement de référence de l'ensemble levier/pointe est obtenu par la mesure de l'amplitude libre d'oscillation de la pointe (loin de la surface à étudier) en fonction de la fréquence d'excitation.

La méthode la plus simple à mettre en oeuvre est la régulation par la mesure de l'amplitude d'oscillation. On excite les oscillations libres du levier à une fréquence de travail ν_w légèrement supérieure à la fréquence de résonance ν_0 . L'amplitude des oscillations est alors $A_0^{\nu_w}$. Lorsque l'on approche de la surface, l'amplitude des oscillations $A_d^{\nu_w}$ diminue avec la distance. La position Z du cantilever est alors asservie pour maintenir la diminution d'amplitude $\Delta A = A_0^{\nu_w} - A_d^{\nu_w}$ constante et donc observer la surface de l'échantillon à une distance pointe/échantillon constante. Les variations de la position Z du cantilever correspondent alors à la topographie de l'échantillon observé (cf. figure 6.3). Cette méthode nécessite de disposer d'une détection synchrone ajustable à la fréquence de travail. Elle est couramment utilisée dans les appareils commerciaux.

Une autre façon d'asservir la position de la pointe par rapport au substrat est de travailler à amplitude fixe $A_0^{\nu_w}$. Lorsque la pointe approche de la surface le pic de résonance se déforme et la fréquence pour laquelle l'amplitude d'oscillation du levier reste constante diminue. La position Z du cantilever est alors asservie pour maintenir ce décalage en fréquence ($\Delta\nu$) constant. La principale difficulté de cette méthode est de mesurer en temps réel la fréquence de résonance du levier pour maintenir ce décalage en fréquence constant ; ceci impose alors de balayer la surface à des vitesses relativement faibles.

La sensibilité de ces deux méthodes d'asservissement dépend énormément du facteur de qualité du pic de résonance du levier. Lorsque l'on travaille en ultra-vide, ce facteur qui traduit la finesse du pic de résonance, atteint typiquement des valeurs de l'ordre de 10000, alors qu'il est de l'ordre de 500 dans l'air et de l'ordre de 10 seulement dans l'eau. Lorsque le pic de résonance est très étroit, de très petites déformations du pic se traduisent par de grandes variations de l'amplitude d'oscillation du levier qu'il est alors facile de détecter.

La méthode d'asservissement faisant appel à la régulation du décalage en fréquence est très vraisemblablement la méthode la plus sensible. En effet, il est possible de mesurer un décalage en fréquence de quelques fractions de Hertz sur une fréquence de résonance de 300 kHz soit une variation relative de fréquence de l'ordre de $3 \cdot 10^{-7}$. Par contre, il n'est pas évident de mesurer de telles variations sur l'amplitude d'oscillation où l'on est généralement limité par le bruit de fond de l'électronique de détection. Dans cette étude nous avons travaillé en régulation d'amplitude.

Définissons les principaux paramètres permettant le réglage du microscope en mode non-contact et en régulation d'amplitude.

- *La fréquence de travail.* Lorsque l'opérateur a terminé de monter une pointe AFM, il mesure le spectre d'oscillation $A_0(\nu)$ de l'ensemble pointe/levier loin de l'échantillon. Cela permet de déterminer la fréquence de résonance du système avec précision et de choisir une fréquence de travail sur ce spectre.

- *Le drive.* Le drive correspond à l’amplitude d’excitation (en Volts) donnée à la céramique piézoélectrique sur laquelle est fixée le levier. Nous choisissons en général ce paramètre de sorte que l’amplitude libre à la fréquence de travail $A_0(\nu_w)$ soit de l’ordre de 20 nm.
- *Le set-point.* Le set-point correspond à l’amplitude d’oscillation du cantilever ($A_d^{\nu_w}$) que l’on désire maintenir lors de la réalisation des images. Il existe généralement une valeur seuil en-dessous de laquelle la boucle d’asservissement fonctionne correctement. Plus on diminue cette valeur, plus on diminue la distance pointe/échantillon. On augmente ainsi les interactions entre la pointe et l’échantillon au risque de toucher la surface.
- *Le gain.* Le gain de la boucle de rétroaction permet d’adapter l’asservissement à l’échantillon étudié. Il faut généralement adapter le gain au choix du set-point et donc ce choix dépend beaucoup du savoir-faire de l’opérateur. Des valeurs élevées de gain sont nécessaires pour des surfaces accidentées mais elles sont la source de bruit de haute fréquence plus important sur les images.
- *La fréquence de balayage.* Le choix de la fréquence de balayage résulte d’un compromis entre les erreurs engendrées par un balayage trop rapide qui dégradent la qualité de l’image et les contraintes associées à la dynamique du système étudié (qui se réduisent souvent à la patience de l’opérateur).

6.3 Expériences déjà réalisées sur des surfaces molles

Les microscopes à sonde locale ont ouvert l’accès à toute une physique nouvelle permettant l’observation d’objets de taille nanométrique. Le principal inconvénient du mode contact est qu’il n’est pas adapté à l’observation d’objets mous. Le mode tapping a été considérablement développé en ce sens mais possède un certain nombre de limitations. En particulier il est très difficile d’étudier des objets liquides mouillants ou non-mouillants par cette technique du fait du contact de la pointe avec l’échantillon. Le mode de non-contact n’est pas aisé à mettre en oeuvre mais ce mode offre plus de potentialités quant à l’observation de telles surfaces. Nous allons, dans cette section, décrire les différentes expériences (encore peu nombreuses) d’imagerie de surfaces molles par les techniques de microscopie à sonde locale en mode tapping et en mode non-contact.

6.3.1 Observation de gouttes nanométriques

Les premières expériences utilisant l’AFM pour regarder des objets mous concernent l’étude de petites gouttes de liquides sur divers substrats pour en mesurer les propriétés viscoélastiques ou observer l’étalement de ces gouttes sur ces substrats. Tamayo et Garcia [117] ont montré qu’il est possible de regarder en mode tapping des gouttes de glycérine déposées sur du graphite pour en sonder les propriétés viscoélastiques par mesure des variations de la phase des images. De même Sheiko et collaborateurs [118] ont observé en mode tapping le démouillage de dendrimères de carbosilane étalés sur du mica. La figure 6.5.a montre des images en relief de la topographie de la surface : le démouillage créé des trous dans la monocouche et le surplus de matériaux forme des gouttes au-dessus de la monocouche. Ils ont aussi mis en évidence les variations des propriétés

élastiques entre la monocouche étalée à la surface et les gouttes situées au-dessus de cette monocouche par observation de la phase. L'image de phase 6.5.b montre clairement les trous en noir, la monocouche en gris et les gouttes en blanc. S'il est possible d'expliquer les différences de phase entre le mica et la monocouche de carbosilane, la différence de phase entre les gouttes et la monocouche est plus surprenante et s'interprète par une différence de propriété viscoélastique entre la monocouche solide élastique et les gouttes fluides.

D'autres équipes ont cherché à utiliser l'AFM pour observer le profil de gouttes non mouillantes à l'échelle nanométrique.

Salmeron et collaborateurs ont ainsi utilisé la microscopie AFM polarisée pour observer de fines couches d'eau [119] ou le mouillage de gouttes d'acide sulfurique sur du mica [120]. Cette technique fait appel à la polarisation de la pointe par rapport au substrat. Il s'agit d'une technique d'imagerie en mode non-contact pour lequel les forces dominantes ne sont plus les forces de van der Waals, mais les interactions électrostatiques entre la pointe et le substrat qui ont une portée et une amplitude beaucoup plus grandes. Il est possible de travailler ainsi à une plus grande distance pointe/échantillon et d'éviter les instabilités de la pointe comme le saut au contact qui arrive parfois lorsque l'on travaille en mode non-contact.

L'équipe de Herminghaus [121, 122] a observé des petites gouttes d'eau salée (diamètre typique $\sim 2\mu\text{m}$) par microscopie AFM en mode "tapping". Ils ont cherché à caractériser les différents régimes de comportements de la pointe en fonction des différents paramètres de réglage du microscope dont en particulier, la valeur du set-point utilisé pour l'observation de la topographie de la surface. En particulier, ils ont montré la formation de ménisques entre la pointe et l'échantillon qui viennent perturber les images obtenues. On observe sur le balayage d'une ligne à la figure

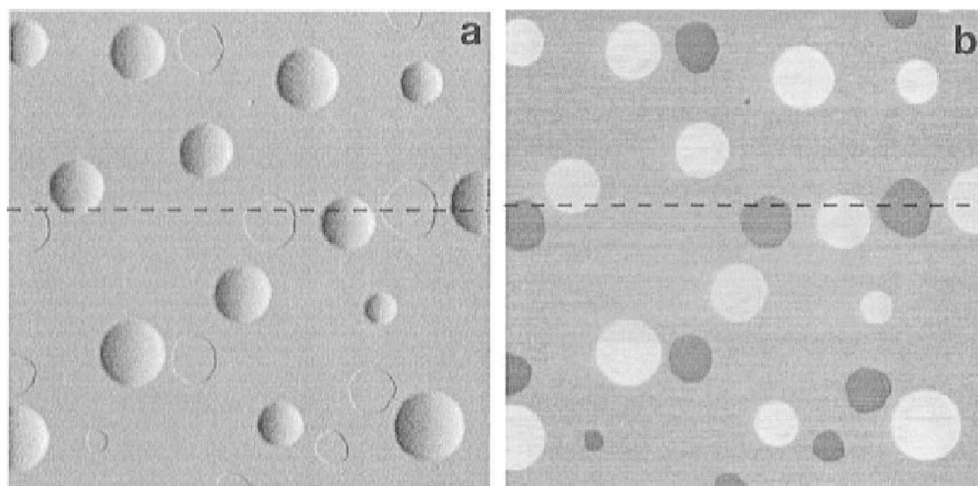


Figure 6.5 – Images de topographie (a) et de phase (b) du dé mouillage de dendrimères de carbosilane à la surface du mica, d'après la référence [118]. L'image de topographie est une image en relief obtenue en simulant un éclairage de la surface de côté (ce qui explique que l'on distingue difficilement les trous).

6.6 les différentes formes de topographie observées en fonction du set-point. Pour des set-point élevés (figure 6.6.a), la topographie de la goutte est correcte, il n'y a pas formation de ménisque (probablement à cause d'un temps de contact trop court). Si l'on diminue le set-point (6.6.b) il y a apparition d'instabilités attribuées au collage de la pointe sur la surface de façon intermittente. En diminuant encore le set-point (6.6.c) l'image de la goutte est distordue, probablement par formation d'un ménisque permanent au bout de la pointe : la topographie n'est pas respectée.

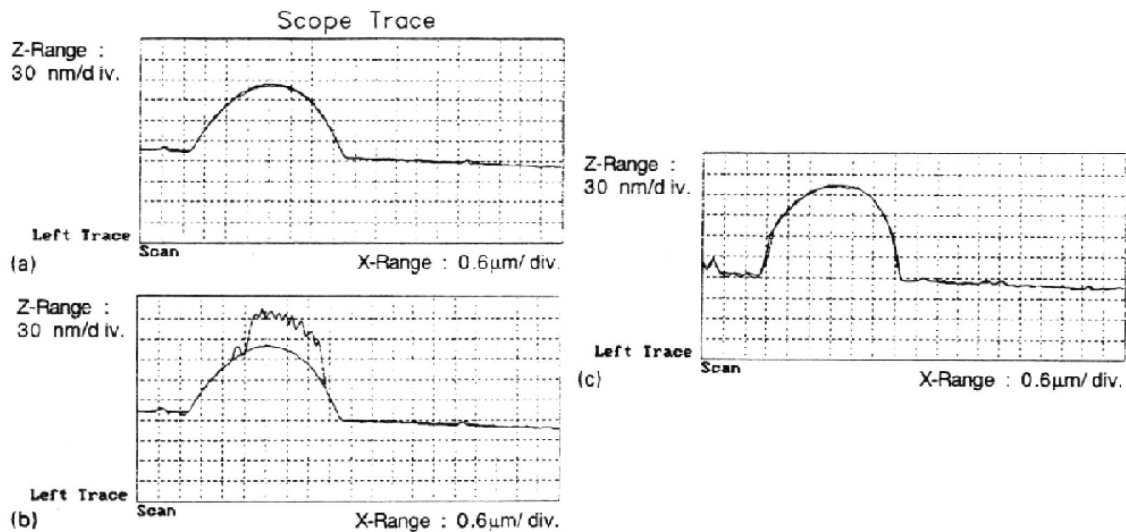


Figure 6.6 – Balayages du même objet (en topographie) pour différentes valeurs du set-point, d'après la référence [121].

6.3.2 Observation de surfaces de liquides organisés

Bardon et collaborateurs [123] ont effectué le même type d'expériences que l'équipe de Herminghaus sur des multicouches et des gouttes de cristaux liquides. Ils ont utilisé le mode tapping pour étudier l'étalement de gouttes de cristaux liquides de 8CB en phase smectique. Il ont aussi montré l'existence de plusieurs régimes de comportement de la pointe en fonction du set-point choisi pour le travail. Ces régimes sont placés en fonction de l'amplitude libre de la pointe A_0 sur la figure 6.7. Les différents régimes observés concordent bien avec ceux observés par l'équipe de Herminghaus. Ainsi, pour une amplitude donnée de la pointe, ils observent en diminuant le set-point successivement le régime de bonnes images, le régime d'instabilités et le régime "rollmop" où les images sont particulièrement déformées. En particulier le fait qu'il se forme un ménisque entre la pointe et l'échantillon semble avéré par les déformations induites sur les images lors de multiples balayages. Ils ont aussi montré l'existence d'autres artefacts dans la réalisation de leurs images, sur lesquels nous reviendrons dans le chapitre suivant.

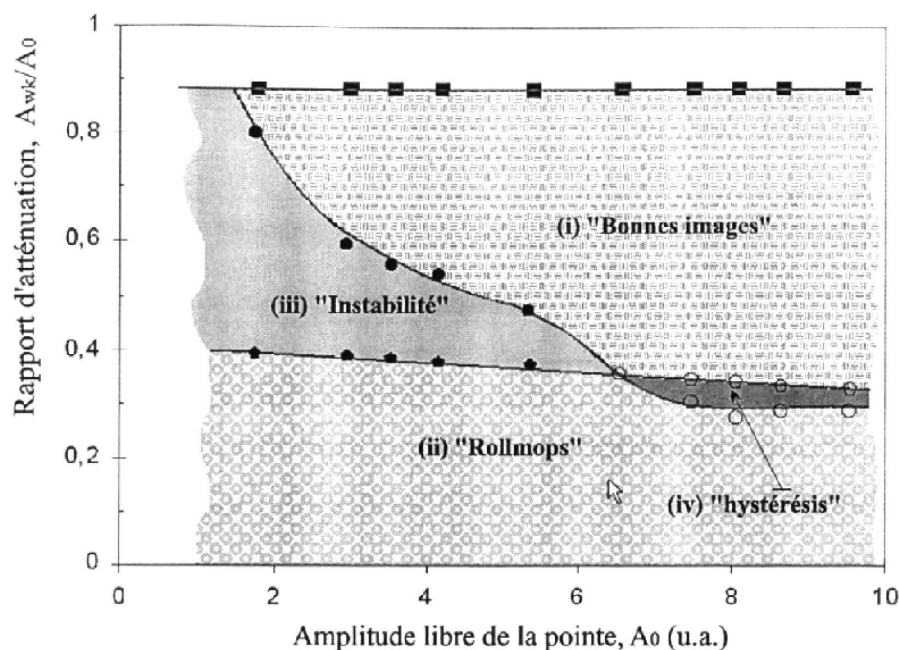


Figure 6.7 – Diagramme des différents régimes de comportement de la pointe en mode "tapping", d'après la référence [123].

6.3.3 Observation d'objets à l'interface eau/air

Guckenberger et collaborateurs [124] ont montré qu'il est possible de réaliser des images d'objets placés à l'interface eau/air en mode non-contact. Pour cela, ils ont développé un mode de non-contact particulier : leur microscope est équipé d'un dispositif de champ proche optique

(SNOM) et ils utilisent l'intensité mesurée pour réguler la position de leur pointe. Ils ont pu ainsi observer des objets rigides à la surface de l'eau : un mince film métallique et une multicouche polymérisée d'acide pentacosadiionique (PCA). Pour illustration, la figure 6.8 montre ainsi les images en SNOM de transmission (b), de fluorescence (c) et de topographie (d) du film de PCA à l'interface eau/air.

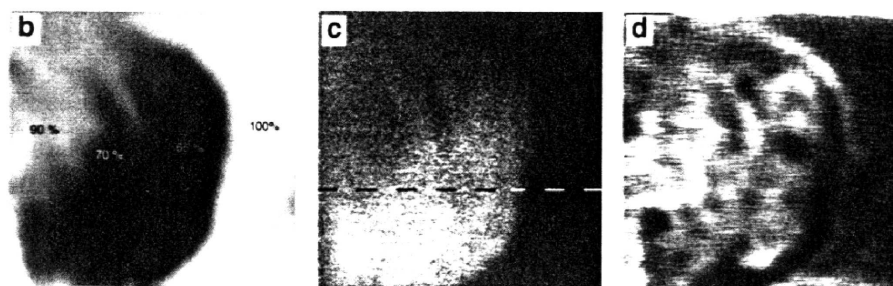


Figure 6.8 – Images de champ proche optique d'une multicouche de PCA polymérisée à l'interface eau/air; d'après la référence [124]. Chaque image est de taille $4 \times 4 \mu\text{m}$. Les images présentent respectivement : (b) la transmission, (c) la fluorescence et (d) la topographie de l'interface.

Ils ont ainsi montré qu'il est possible à l'aide de leur montage d'observer en champ proche optique la lumière transmise ou la fluorescence d'une couche déposée à l'interface eau/air. L'image obtenue en topographie est cependant assez décevante dans la mesure où elle ne permet pas de différencier très clairement le nombre de couches à l'interface. Les bordures des différents domaines sont flous. Nous verrons dans le chapitre suivant qu'il est possible d'obtenir des résultats de meilleure qualité à l'aide d'un montage particulier que nous allons maintenant présenter.

6.4 Montage expérimental

Dans cette section nous allons présenter les différentes parties de notre montage expérimental : les différents appareils ainsi que les développements nécessaires à la visualisation des objets à l'interface. Nous terminerons par la description de notre protocole expérimental.

6.4.1 Instruments utilisés

Pour nos expériences, nous avons utilisé un AFM de type M5 fabriqué par Park Instruments [109]. Ce microscope possède une platine pouvant accueillir des échantillons de grandes dimensions. Cette platine est fixe lors de l'acquisition des images. La pointe est fixée à un support, le scanner, qui intègre les éléments piézoélectriques permettant le balayage dans le plan (x, y) , le suivi de la topographie en z , l'excitation du cantilever ainsi que la détection de l'amplitude d'oscillation du levier. Cet appareil est de plus équipé d'un dispositif de correction des non-linéarités

des éléments piézoélectriques qui deviennent gênantes lorsque l'on examine des images de grandes dimensions (typiquement supérieures à $50\mu m$). Une caméra permet de visualiser le levier et la surface à étudier ; elle s'est révélée être d'une aide très précieuse lors de nos expériences d'approche de la surface.

Le microscope est placé au sous-sol sur une table anti-vibration afin de s'affranchir des vibrations basses fréquences existant dans le bâtiment. Il est placé dans une enceinte anti-bruit (capot acoustique) pour éviter que les vibrations de l'air ambiant ne viennent perturber les oscillations du levier.

Les pointes que nous avons utilisées sont des pointes de non-contact en silicium fabriquées par NT-MDT [125]. Elles sont présentées sur la figure 6.9. Ces pointes sont fixées sur des cantilevers de raideur typique $k \sim 5 \cdot 10^{-3} - 10^{-2} N/m$, de fréquence de résonance élevée (250 kHz pour les pointes de type A et 175 kHz pour celles de type C). Les pointes sont de grande taille ($\sim 15\mu m$) et ont un faible rayon de courbure (entre 10 nm et 50 nm).

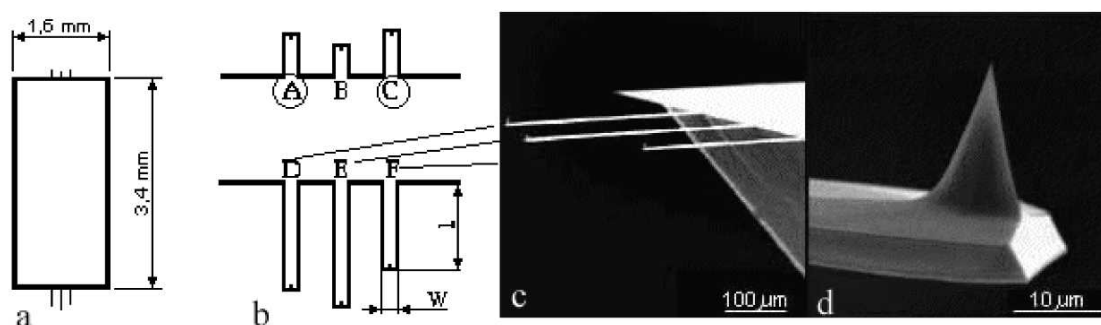


Figure 6.9 – Schémas et images au microscope électronique à balayage des pointes AFM. Les leviers utilisés dans nos expériences sont les leviers A et C. (a) Vue de dessus du support et des 6 leviers. (b) Zoom sur les leviers. (c) Image MEB des pointes D, E, et F. (d) Détail d'une pointe. [125]

La cuve de Langmuir que nous avons utilisée a été présentée au chapitre 2. Elle a été construite au laboratoire de façon à être parfaitement adaptée au microscope. Les principales contraintes lors de la construction ont été l'épaisseur maximale de la cuve (inférieure à 3 cm, hauteur d'eau incluse), la forme des barrières (pour éviter le dispositif de visualisation placé sur le côté) et les possibilités de déplacement de la cuve dans l'enceinte de protection acoustique. Une photographie du montage global est présentée à la figure 6.10. Le dispositif expérimental final est présenté sur la figure 6.11 et montre tous les éléments que nous avons utilisés. Nous en décrivons les différents éléments et expliquons leur utilisation dans le paragraphe suivant.

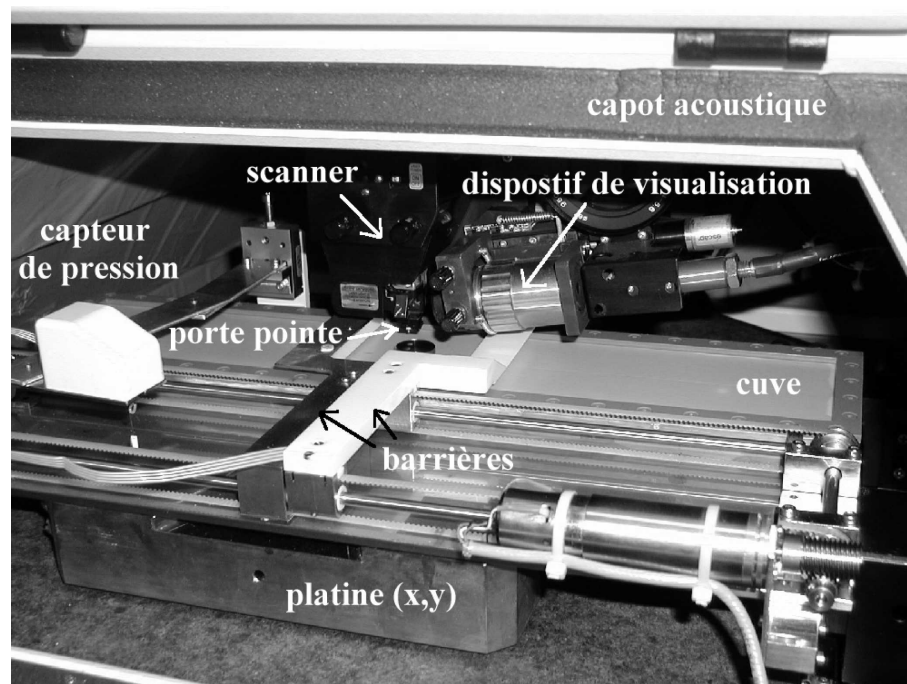


Figure 6.10 – Photographie du montage expérimental utilisé pour l'AFM.

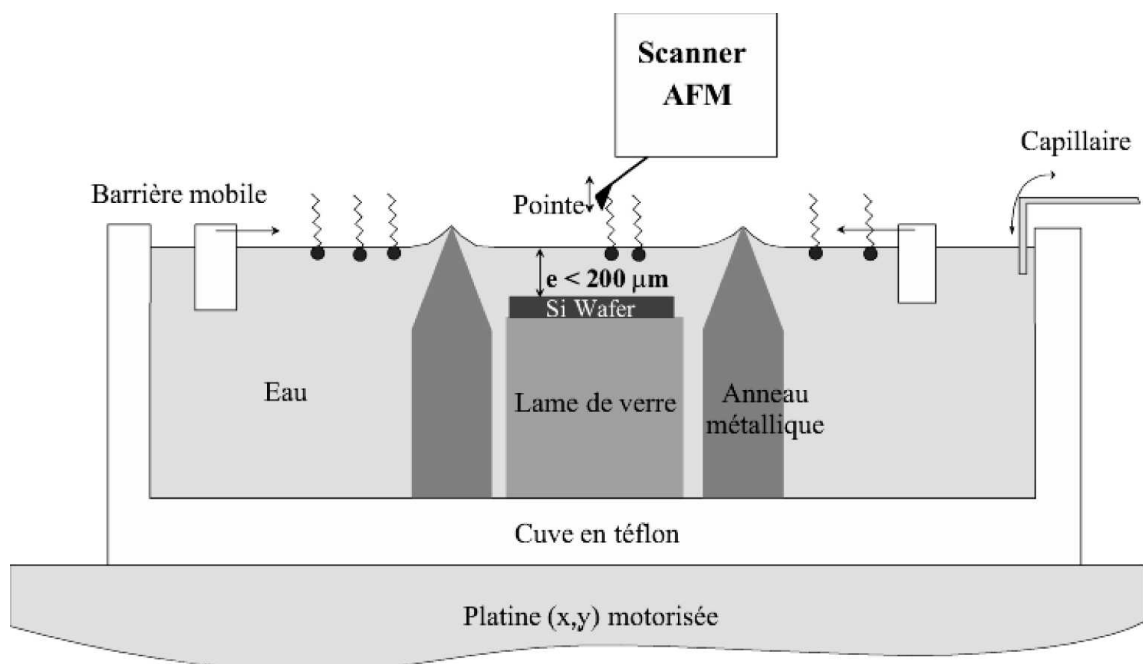


Figure 6.11 – Dispositif expérimental pour l'observation par AFM des monocouches à l'interface eau/air. Les échelles ne sont pas respectées.

6.4.2 Observation d'une surface liquide

Mouvements de l'interface

L'observation d'une monocouche étalée à l'interface eau/air n'est pas une chose aisée. La principale difficulté est d'éviter, lors de la réalisation de l'image, tout mouvement de la monocouche, principalement les mouvements de convection du fluide au sein de la sous-phase.

Pour limiter les mouvements de la monocouche dans le plan de l'interface, nous utilisons un anneau métallique effilé parfaitement mouillant qui affleure l'interface. Nous diminuons progressivement le niveau d'eau de la sous-phase pour faire émerger le bord de l'anneau. Le ménisque qui se forme alors déforme l'interface sur les bords de l'anneau, bloquant ainsi la monocouche. Cette technique est utilisée en microscopie de fluorescence [126] lorsque l'on veut visualiser pendant longtemps une même zone de l'interface (pour l'observation de phénomènes de coalescence par exemple).

Il faut ensuite limiter les ondes présentes à l'interface qui forment des vagues très gênantes pour réaliser des images. La vibration du levier supportant la pointe près de l'interface peut générer des mouvements verticaux de l'interface : localement l'air est comprimé entre la pointe, le levier et la surface, ce qui modifie la topologie de l'interface et surtout le comportement du levier [127, 128]. Pour limiter au maximum cet effet, nous avons choisi des pointes de grande taille (le levier est alors plus éloigné de l'interface). Nous avons alors pu vérifier sur des courbes d'approche (variation de l'amplitude de l'oscillation en fonction de la distance à la surface) que l'effet acoustique est réduit.

Enfin, pour limiter les oscillations restantes de la sous-phase, nous avons décidé de limiter l'épaisseur de la couche d'eau présente sous la monocouche. Nous avons inséré des lames de verre au milieu de l'anneau métallique et étudié leur effet. Sur la figure 6.12 est ainsi relevée la topographie de la surface d'eau recouverte d'une monocouche rigide en fonction de l'épaisseur d'eau. L'épaisseur de la couche d'eau est estimée par différence des relevés de l'altitude du scanner juste au-dessus de l'eau et sur la lame de verre lorsque celle-ci est démoillée. On peut constater que plus on diminue la hauteur d'eau présente sous la monocouche, plus l'amplitude des vagues à la surface diminue.

Dérives dans l'observation

Nous venons de voir l'importance que peuvent prendre les mouvements de la surface pour la réalisation des images. D'autres phénomènes viennent également perturber ces mesures : l'évaporation de l'eau et le démoillage du film d'eau au-dessus de la lame de verre.

La première chose qu'il faut prendre en compte dans la suite de cette étude est l'évaporation de l'eau de la sous-phase. Le scanner qui porte la pointe pour le suivi de la topographie de l'interface a une extension de $7\text{ }\mu\text{m}$. Il peut donc suivre une dérive due à l'évaporation de l'eau sur ces $7\text{ }\mu\text{m}$. Les expériences préliminaires que nous avons réalisées avec une petite cuve ($21 \times 7\text{ cm}$) nous ont montré que l'on peut obtenir des vitesses d'évaporation de l'ordre de $1\text{ }\mu\text{m}/\text{minute}$. Pour limiter cet effet au maximum, nous saturons l'atmosphère au-dessus de la monocouche d'eau. Mais il

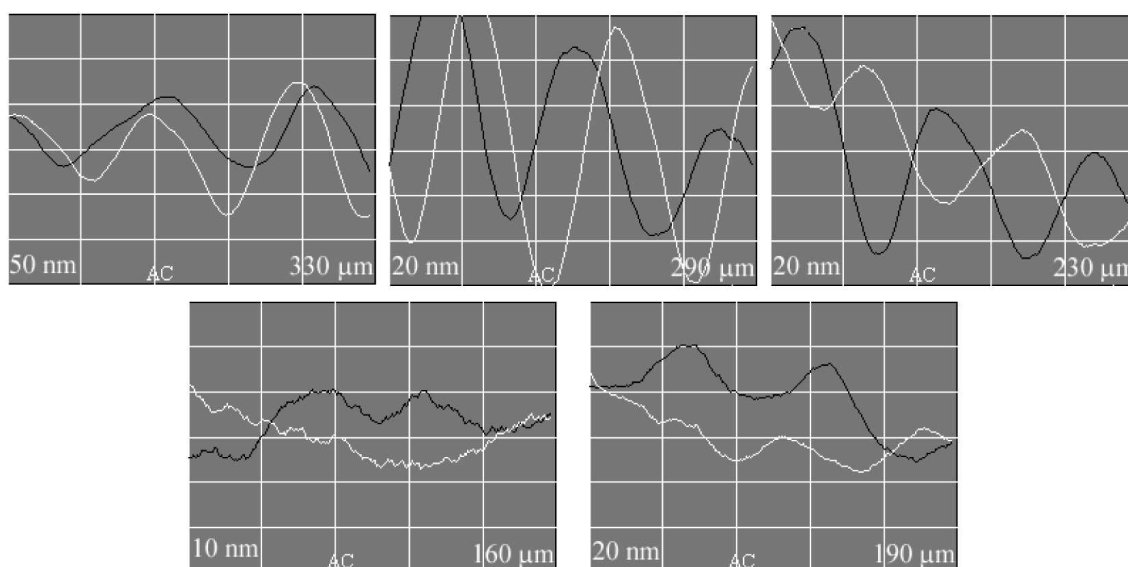


Figure 6.12 – Observations des vagues à la surface de l’eau recouverte d’une monocouche en fonction de l’épaisseur d’eau sous la monocouche. Les échelles sont données en bas à gauche sur les images (pour un carreau) et l’épaisseur d’eau correspondante est donnée en bas à droite. La courbe blanche correspond à un balayage de gauche à droite et la courbe noire au balayage retour.

nous faut tenir compte de la nécessité d’ouvrir régulièrement le capot pour régler le miroir de renvoi du faisceau laser vers la diode : on perd alors tout le bénéfice de la saturation. Lors des expériences préliminaires, l’obtention de la saturation par l’évaporation de l’eau de la cuve prenait au minimum deux heures et donc exigeait l’apport d’eau au moyen d’un capillaire pour réguler ainsi le niveau d’eau pour pouvoir travailler dans de bonnes conditions. La cuve définitive possède une plus grande surface d’échange et permet ainsi de saturer l’atmosphère intérieure beaucoup plus rapidement (30 minutes environ) et de se passer du dispositif (lourd à mettre en oeuvre) d’apport d’eau. Il convient de noter également que l’on n’élimine jamais complètement l’évaporation de l’eau, mais qu’on limite seulement au maximum cet effet qui perturbe l’observation de l’interface.

Nous avons vu que, pour obtenir de bonnes images, l’épaisseur d’eau sous la monocouche doit être très réduite (typiquement inférieure à $200\ \mu\text{m}$). Pour la maintenir il faut s’assurer de la parfaite horizontalité de la lame de verre présente sous la monocouche. Pour effectuer ces réglages nous utilisons un niveau à bulle dont nous avons estimé la précision à 5 milliradians, soit une variation de hauteur de $50\ \mu\text{m}$ sur 1 cm. Il y a donc un risque important de faire démouiller la lame de verre lorsque l’on diminue le niveau d’eau. Pour y remédier, nous avons ajouté en plus un morceau de wafer de silicium très propre et donc très hydrophile, qui ne démouille pas facilement et qui permet le cas échéant d’ajuster le niveau d’eau.

6.4.3 Protocole expérimental

Choix de la pointe

Nous commençons par choisir convenablement une pointe. Nous avons utilisé des pointes ayant une fréquence de résonance élevée, comprise entre 150 et 300 kHz. Des pointes de fréquence de résonance plus faible sont trop flexibles pour être utilisées sur nos systèmes : elles viennent trop facilement au contact de la surface, vraisemblablement à cause d'une trop grande amplitude d'oscillation. Des pointes de fréquence de résonance plus élevée sont au contraire trop rigides pour répondre efficacement et de manière significative aux variations de topologie de la surface.

Nous traçons ensuite le spectre d'oscillation $A_0(\nu)$, loin de l'échantillon (cf. courbe en trait plein de la figure 6.4). Cela permet de déterminer la fréquence de résonance du système avec précision et de connaître la qualité de la pointe. Une "bonne pointe" est une pointe dont le spectre est relativement symétrique et qui possède un facteur de qualité (rapport de la largeur à mi-hauteur du pic sur la fréquence de résonance) élevé, typiquement de l'ordre de 500 à 1000 dans l'air. On choisit ensuite une fréquence de travail proche de la fréquence de résonance.

Préparation de la monocouche

Les différents éléments (anneau, lame, wafer) sont nettoyés avec soin avant leur mise en place dans la cuve. L'anneau en acier inoxydable est nettoyé par ultrasons dans un bain de chloroforme. La lame de verre, après un premier nettoyage à l'acide nitrique concentré, est nettoyée au chloroforme. Enfin le morceau de wafer de silicium est nettoyé dans l'acide nitrique puis oxydé par exposition aux UV pour lui donner un fort caractère hydrophile.

On remplit la cuve d'eau de telle sorte que l'anneau soit légèrement sous le niveau d'eau, puis on étale la monocouche selon la méthode décrite au chapitre 2.

Après compression jusqu'à la pression de surface voulue, on diminue progressivement le niveau d'eau à l'aide du capillaire placé derrière les barrières, jusqu'à ce que l'anneau affleure la surface. Une fois la monocouche immobilisée, on approche la pointe près de l'interface de façon à vérifier l'amplitude des oscillations de la surface ("vagues") et on ajuste de nouveau le niveau d'eau le cas échéant.

Réalisation des images

Une fois le niveau d'eau ajusté (et stabilisé par la saturation de l'atmosphère interne), on ajuste convenablement les paramètres de balayage : le drive, le setpoint, le gain et la fréquence de balayage. Ces réglages sont très longs et ces paramètres doivent être constamment surveillés durant la réalisation des images pour éviter que la pointe ne vienne toucher même brièvement la surface, ce qui provoque des défauts dans l'image.

L'approche de la surface pour placer la pointe à une distance de l'interface proche de la distance de travail (d) doit se faire manuellement. En effet, le dispositif d'approche automatique ne permet pas une approche très fine de la surface et généralement la pointe vient toucher la surface

assez brutalement : les conséquences sont catastrophiques ! L'eau vient mouiller par capillarité la pointe puis le levier et généralement, au retrait de la pointe le wafer démouille.

6.5 Conclusion

Nous venons de présenter le principe de fonctionnement du microscope à force atomique en mode non-contact et les expériences qui ont été réalisées par différents auteurs à l'aide de ce type de technique expérimentale. Nous avons aussi décrit les spécificités de notre montage et notre protocole expérimental.

Les résultats obtenus avec ce montage lors de l'étude de différents films à l'interface eau/air sont présentés au chapitre suivant. Nous montrerons également les limites et les potentialités de la technique AFM sur ce type d'interfaces.

Chapitre 7

Microscopie à force atomique à l'interface eau/air

Nous allons présenter dans ce chapitre les expériences de microscopie à force atomique en mode non-contact que nous avons réalisées sur différentes couches de tensioactifs ou de colloïdes à l'interface eau/air. Ces expériences ont pour but d'explorer les potentialités de cette approche et de montrer que les premiers résultats obtenus permettent d'envisager une très large gamme d'applications. Dans un premier temps, nous allons évaluer la sensibilité de la méthode et exposer quelques artefacts de mesure, puis nous étudierons des images réalisées sur des couches d'octadécyltrichlorosilane ou de nanoparticules hydrophobes. Nous montrerons alors des mesures quantitatives de la topographie de ces couches qui sont en accord avec d'autres résultats expérimentaux.

7.1 Sensibilité de la méthode et artefacts d'observation

Les expériences menées à l'aide du microscope sur différentes sortes de monocouches nous ont permis de déterminer la sensibilité de la méthode et de mettre en évidence un certain nombre de défauts et d'artefacts dans les images.

7.1.1 Sensibilité

Avant de décrire les possibilités d'observation de notre montage expérimental, nous allons décrire les paramètres importants influant sur l'observation des monocouches.

Le choix de l'amplitude d'excitation du levier (le drive, cf. chapitre précédent) est un paramètre important pour la réussite des images. La figure 7.1 montre la courbe de résonance typique d'une pointe, la croix désigne la fréquence de travail et la ligne continue horizontale le set-point utilisé pour effectuer la régulation en amplitude. La courbe de résonance a été mesurée ici pour une faible valeur de l'excitation du levier (3%), mais l'amplitude libre de vibration est importante et montre la qualité du pic de résonance : sa forme est quasi-symétrique et le facteur de qualité est assez élevé (550). Cette amplitude libre varie beaucoup d'une pointe à l'autre et nous réglerons l'excitation de la pointe de façon à obtenir une amplitude maximale qui soit le quart de celle représentée sur

la figure 7.1. La position de la croix donnant la fréquence de travail est très proche de la fréquence de résonance et le set-point est choisi de telle sorte que l'atténuation de l'amplitude soit de l'ordre de 10 %.

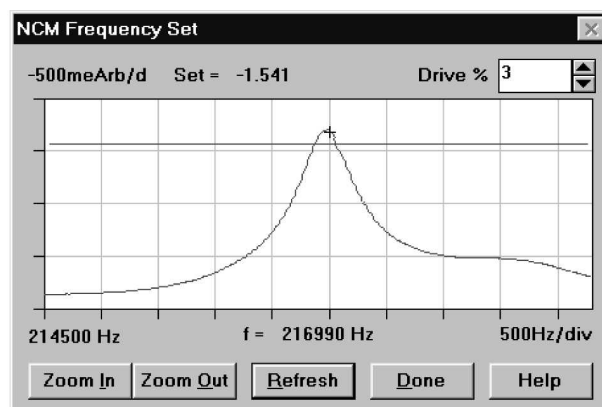


Figure 7.1 – Exemple de courbe de résonance présentant une grande amplitude libre d'oscillation. La croix indique la fréquence de travail et la ligne continue le set-point.

Signal de phase

Lorsque l'on réalise des images en mode non-contact d'objets déposés sur une surface solide, il est relativement aisé de déterminer la position de la surface et les bons paramètres de réglage de l'AFM. En revanche lors de nos expériences, il est difficile de déterminer avec précision la position de la surface de l'eau et de pouvoir dire très exactement à quel moment on observe l'interface, ou au contraire un artefact dû, par exemple, aux vagues excitées par la vibration du levier près de la surface. En effet, contrairement au cas des surfaces solides, le fait de pouvoir observer en topographie les mêmes objets dans les deux sens du balayage n'est pas apparu comme un critère suffisant pour affirmer que l'image correspond à la topographie de la surface. Il s'avère souvent que la topographie relevée n'est pas stable au cours du temps ou que l'image n'est pas du tout reproductible. Un critère de caractérisation déterminant est finalement donné par l'étude de l'image de phase. L'observation conjointe en topographie et en phase des mêmes objets permet d'affirmer que l'on étudie les objets présents à l'interface.

Il est donc crucial de pouvoir observer de façon nette la phase du signal de détection dans chacune de nos expériences. La figure 7.2 montre le signal de phase que l'on peut obtenir lorsque la pointe effectue des balayages libres loin de la surface. Suivant la pointe utilisée et sa position sur le support (cf. figure 6.9), le signal de phase peut ainsi fluctuer sur quelques millivolts ou quelques Volts au cours d'un balayage. La figure 7.2.b montre les variations typiques de la phase d'une pointe avec laquelle nous sommes parvenus à réaliser des images de la surface. Par contre, nous n'avons jamais réussi à approcher la surface de l'eau avec une pointe dont le signal de phase pré-

sente de très importantes fluctuations (cf. figure 7.2.a). En effet, nous avons évalué les variations typiques de phase au-dessus de différentes monocouches à 20 mV environ. Les pointes permettant de telles mesures doivent donc présenter des fluctuations très faibles (de l'ordre de quelques millivolts) de leur signal de phase lors d'un balayage loin de la surface.

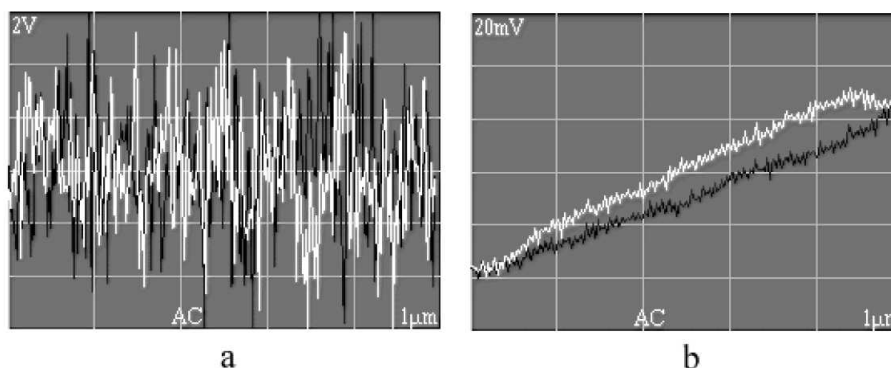


Figure 7.2 – Variations de la phase lors d'un balayage effectué loin de la surface avec : (a) une “mauvaise” pointe, (b) une “bonne” pointe.

Niveau de bruit

Lors de la réalisation de nos premières images sur les couches d'octadécyltrichlorosilane (OTS), nous avons obtenu des images avec un très faible niveau de bruit : de l'ordre de 6 Å rms. Un certain nombre de composants ont ensuite été changés sur le microscope et le niveau de bruit des images que nous avons réalisées par la suite (images de nanoparticules) s'en est trouvé augmenté pour atteindre 25 Å rms. Le bruit observé sur les différentes images peut avoir plusieurs origines, les fluctuations de l'interface dues à la rugosité de l'eau ou le bruit de l'appareil.

Afin de déterminer correctement le niveau de bruit intrinsèque de notre microscope en mode non-contact, nous avons réalisé une série d'images de largeur nulle (en enregistrant une ligne par seconde), sur un wafer de silicium. Suivant la pointe et le gain utilisés, nous avons observé des variations du niveau de bruit de l'image comprises entre 1 et 20 Å rms. Nous avons aussi constaté sur une même image une importante variation de ce niveau de bruit. Notons que la même expérience réalisée en mode contact conduit à un niveau de bruit de l'ordre de 0.1 Å rms. Etant donné ces fluctuations, il s'avère en définitive peu aisé de déterminer un état de référence du niveau de bruit intrinsèque au microscope et de séparer les fluctuations de l'interface du bruit de l'appareil.

L'amélioration de l'électronique de l'appareil et de la méthode de détection permettrait certainement de diminuer ce niveau de bruit et de mesurer ainsi des variations de hauteur inférieures au nanomètre sur des monocouches.

7.1.2 Artefacts de mesure

Lors de la réalisation des images, il est possible de rencontrer un certain nombre de phénomènes perturbant l'observation de la monocouche.

Instabilités

Le premier défaut observable est l'existence d'une dérive de la régulation d'amplitude qui doit être ajustée de temps en temps sans quoi la pointe peut décrocher de la surface ou au contraire venir percuter l'interface. Il faut alors sans cesse surveiller le balayage de l'échantillon par la pointe et régler la valeur du set-point en conséquence. Ce phénomène est peut-être dû à des non-linéarités des cales piezoélectriques assurant le déplacement en z de la pointe. En particulier, cette dérive apparaît lorsque le niveau d'eau varie, suite à l'ouverture du capot acoustique ou de la mise à l'équilibre du niveau d'eau dans l'anneau. Le balayage suit alors cette variation de niveau au cours du temps sur quasiment toute l'amplitude du scanner ($6\ \mu\text{m}$). Le réglage du set-point peut donc se trouver modifié par ce grand déplacement du scanner et causer ces petits défauts de régulation de l'amplitude.

Une conséquence de ce problème est que parfois la pointe vient toucher brièvement la surface. Dès lors il faut relever immédiatement la valeur du set-point sinon cette instabilité croît et l'image se trouve complètement brouillée. La figure 7.3 montre ainsi l'évolution de cette instabilité sur quatre balayages successifs (relevés topographiques A, B, C, et D) de la surface. L'instabilité apparaît sur le balayage B sans que l'observation du balayage précédent (A) nous permette de prédire son apparition. L'instabilité croît ensuite sur les lignes suivantes (C et D) jusqu'à occuper toute la ligne de balayage. On n'observe ensuite aucun changement tant que l'on ne relève pas la valeur du set-point. On retrouve alors une image stable de la surface comme le montre le haut de l'image 7.3.

Lorsque l'on opère une surveillance constante du balayage de la pointe lors de la réalisation des images, on peut limiter ces défauts à une seule ligne si l'on relève rapidement la valeur du set-point de régulation de l'amplitude. Suivant notre habileté, l'image finale possède un nombre plus ou moins important de ces défauts de balayage. La figure 7.4 montre ainsi une image d'une couche de nanoparticules d'or qui présente un grand nombre de défauts (image de gauche). Mais il convient de noter que sur cette ligne de balayage, seule la zone du pic décelé en topographie est affectée par ce défaut que l'on peut ensuite corriger partiellement grâce à une option du traitement d'image du microscope. L'image de droite de la figure 7.4 est ainsi gommée de ces imperfections et voit sa lisibilité accrue. Dans la suite de ce document nous n'utiliserons pas cette possibilité offerte par le logiciel dans la présentation de nos images afin de montrer au mieux la qualité brute des résultats obtenus.

Défauts de phase

Nous avons aussi rencontré un autre défaut qui concerne la reproductibilité des images de phase. La figure 7.5 montre ainsi deux images d'un même domaine dans une monocouche de

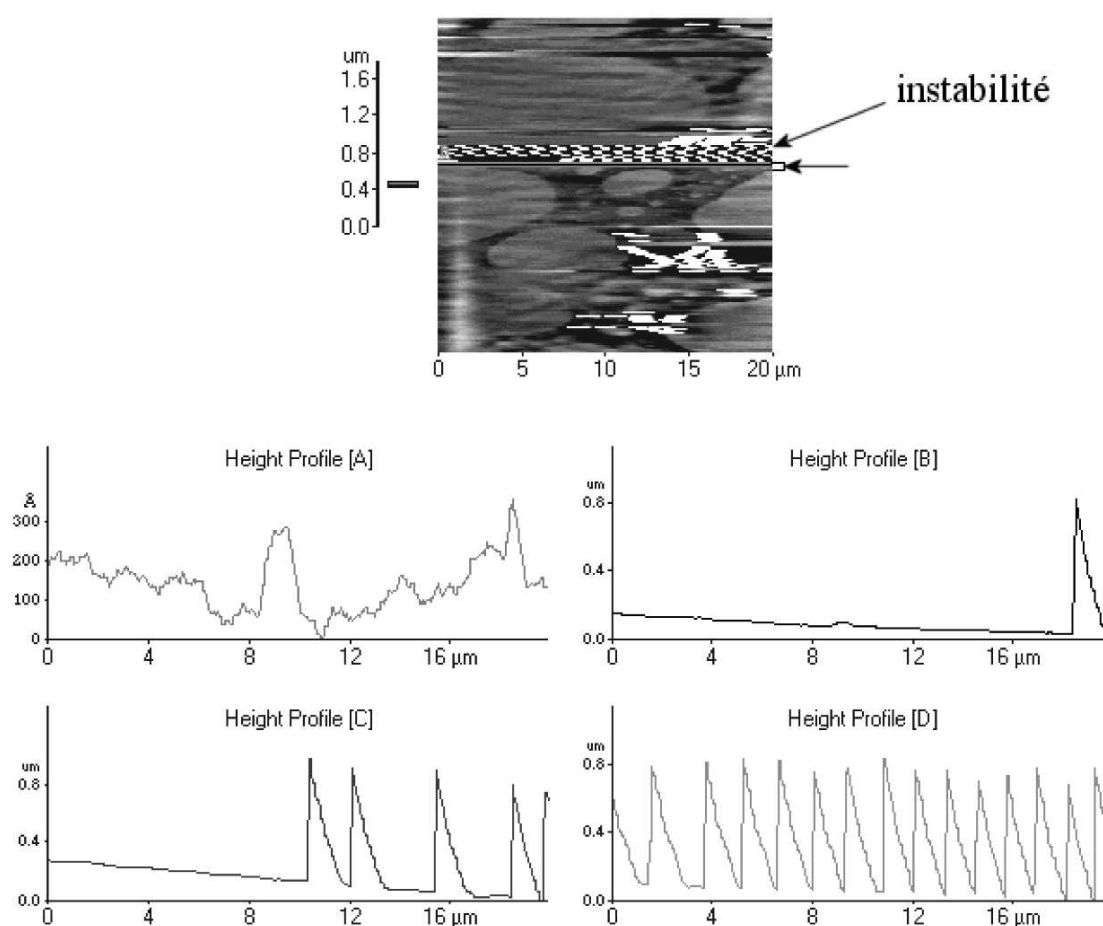


Figure 7.3 – Evolution d’une instabilité lors du balayage de la surface. Le balayage de l’image se fait de bas en haut. Le début de l’instabilité est indiqué par une flèche sur le côté de l’image.

nanoparticules d’or. Les deux images ont été réalisées avec la même valeur du set-point et seule la pointe a été déplacée pour recentrer le domaine dans la deuxième image. Les variations de topographie des deux images sont strictement identiques. Cependant on constate que les images de phase ne présentent pas du tout les mêmes variations de contraste. Sur chaque image de phase, nous avons réalisé une coupe sur le même objet, puis nous les avons schématisées pour une meilleure lisibilité. Les bords de l’objet observé sont caractérisés par des pics de la phase sur la première image mais par des marches sur la deuxième image. Lorsque l’on réalise des images en mode “tapping”, on attribue en général les changements dans la phase à des variations des propriétés élastiques de l’échantillon [118]. Ici cela ne peut pas être le cas car cela correspondrait à dire que le domaine est de même nature que la couche environnante pour la première image et de nature différente pour la seconde image. Remarquons toutefois que ces variations de phase sont de faible amplitude (une dizaine de millivolts environ). Nous pensons donc que ces défauts ne sont dus qu’à des problèmes de détection de la phase lors du recentrage de l’image.

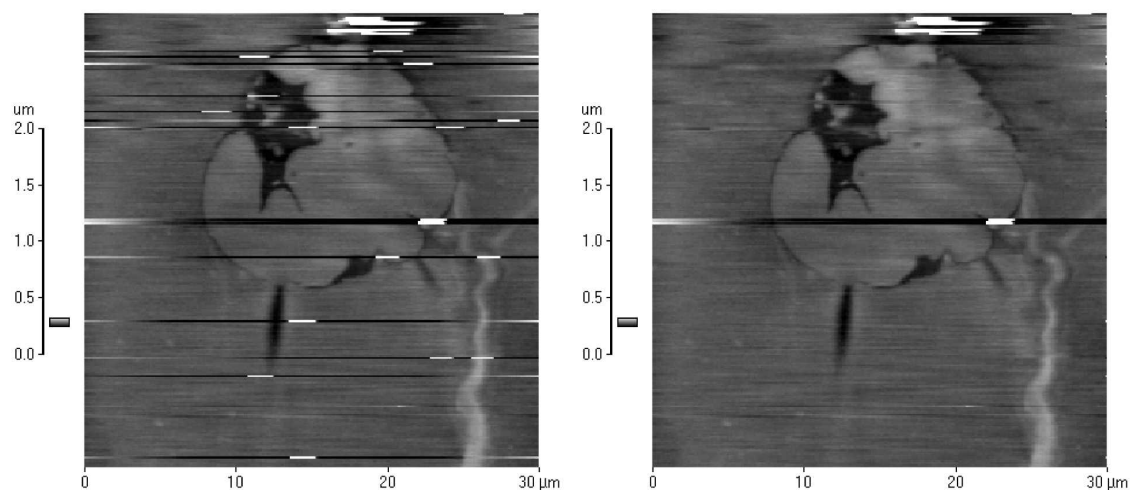


Figure 7.4 – Correction d'une image possédant un certain nombre de défauts de balayage.

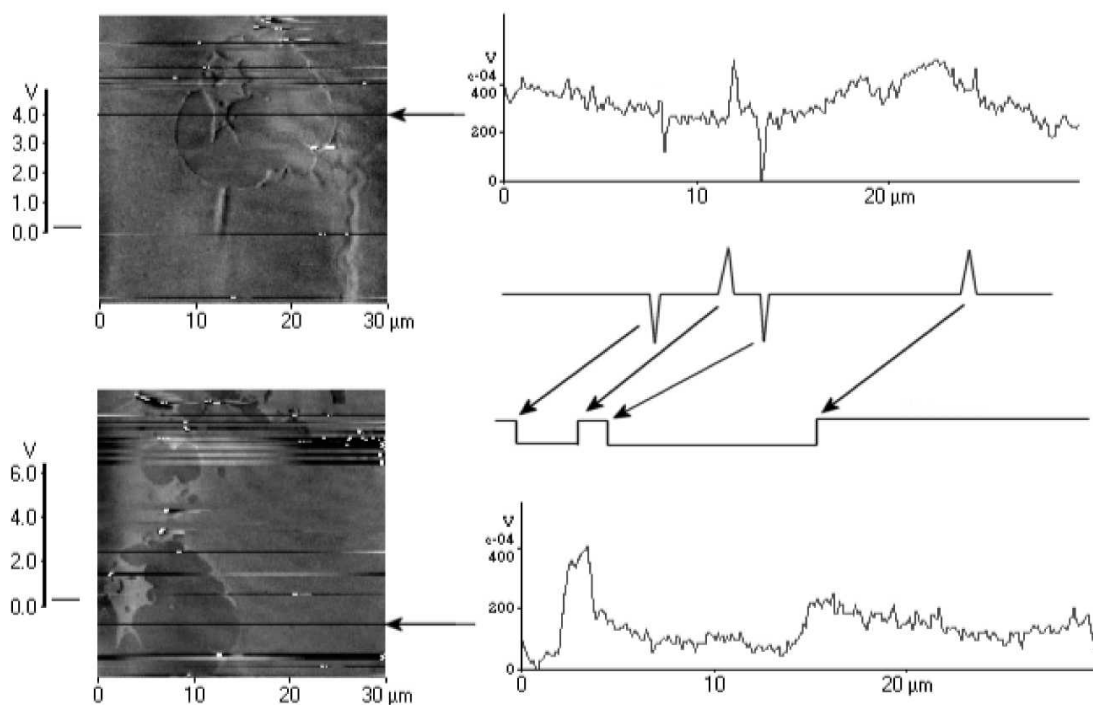


Figure 7.5 – Variations du contraste de phase entre deux images d'un même domaine d'une monocouche de nanoparticules d'or. Les coupes schématisées montrent des variations différentes.

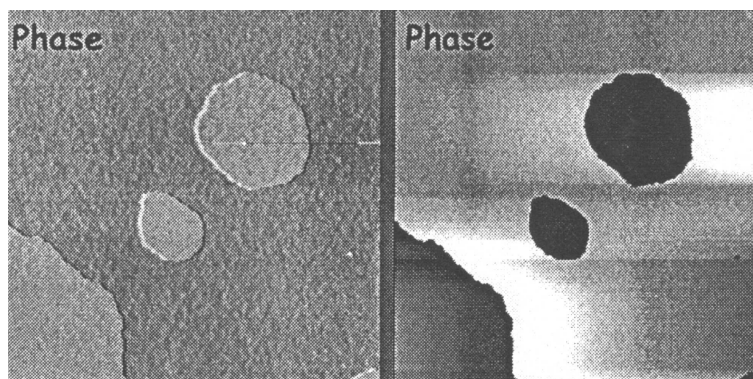


Figure 7.6 – Variations du contraste de phase entre deux images réalisées en mode “tapping” sur des monocouches de cristal liquide déposé sur un wafer de silicium.

De tels défauts ont été observés par Bardon et collaborateurs [123] lors de la réalisation d’images en mode “tapping” sur des couches de cristaux liquides étalées sur des wafer de silicium. La figure 7.6 montre ainsi deux images d’une portion de monocouche réalisées pour deux set-point légèrement différents : on observe bien le même problème de contraste de phase que dans notre cas.

7.2 Monocouches d’octadécyltrichlorosilane

7.2.1 Premières images

Toute la mise au point du dispositif expérimental et les premières expériences que nous avons réalisées sont relatives à des couches d’octadécyltrichlorosilane (OTS). Le choix de ces molécules tient à leur réactivité à la surface de l’eau : au contact de l’eau les liaisons Si-Cl s’hydrolysent rapidement et réagissent entre elles pour former des domaines polymérisés à la surface de l’eau. Les monocouches ainsi formées sont donc très rigides, ce qui en fait les candidates idéales pour la mise au point de cette technique.

Nous avons utilisé des couches d’OTS déposées à partir d’une solution à 1 g/l dans le chloroforme. La solution, préparée initialement à partir d’OTS fraîchement distillé, se dégrade très vite : au bout d’une semaine, les couches déposées ne forment plus de larges domaines mais sont morcelées. Bourdieu [64] a ainsi étudié des monocouches d’OTS transférées sur wafer de silicium par la technique de Langmuir-Blodgett et a montré la diminution de la taille des domaines polymérisés avec le vieillissement de la solution d’OTS. La raison principale est la réaction avec la vapeur d’eau de l’air qui induit un début de polymérisation des molécules en solution.

Par ailleurs, des mesures de diffraction des rayons X couplées à des observations de microscopie à force atomique sur wafer de silicium ont permis de montrer que l’épaisseur de ces monocouches est de 2.7 nm.

La figure 7.7 montre ainsi la topographie d'une couche d'OTS déposée à l'interface eau/air comprimée à une aire moléculaire de l'ordre de 15 \AA^2 par molécule et une pression de 20 mN/m. Pour cette valeur de l'aire moléculaire, nous avons dépassé l'aire minimale relative à une molécule et nous sommes assurés de la présence de multicouches à l'interface. Ce taux de compression est nécessaire pour obtenir une pression de surface suffisante pour bloquer les mouvements de la monocouche dans le plan de la surface. En effet le temps de réalisation de l'image 7.7 est de 10 minutes durant lesquelles il est nécessaire que la monocouche bouge le moins possible. Si en microscopie optique des mouvements de la surface de l'ordre du micron ne sont pas gênants à cause des limitations intrinsèques à ce type d'observation, de tels mouvements ne sont pas admissibles avec l'AFM, pour lequel on peut seulement tolérer de lents déplacements de la surface. Pour une image comme celle présentée figure 7.7 si l'on désire bien caractériser la forme des domaines il ne faut pas dépasser une dérive de plus de $1 \text{ }\mu\text{m}$ sur les $4.7 \text{ }\mu\text{m}$ de l'image soit ici un décalage de 15 nm par ligne. Ainsi, les mouvements de la monocouche au sein du plan d'observation ont été réduits au maximum par une très faible épaisseur d'eau entre le wafer de silicium et la surface : $60 \text{ }\mu\text{m}$. Il convient de noter le faible niveau de bruit de fond de l'image (6 \AA rms) qui permet une bonne observation des différents domaines.

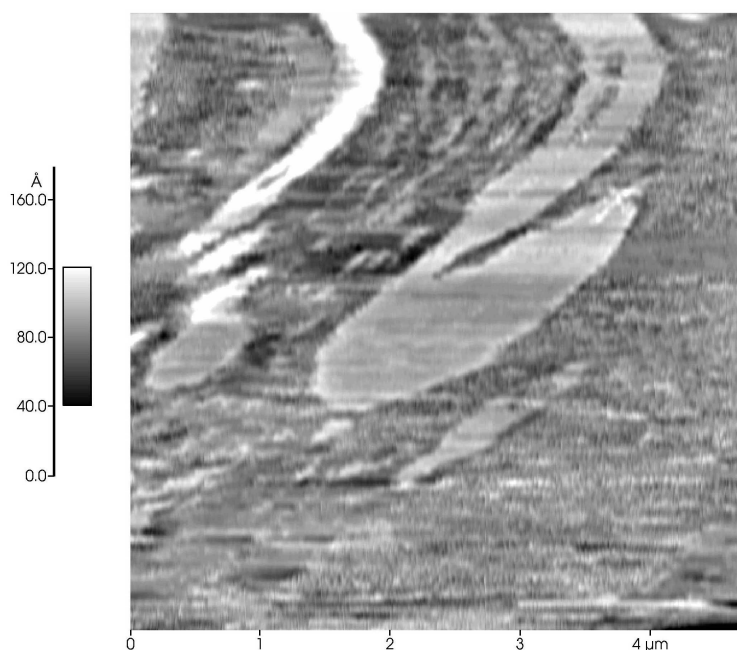


Figure 7.7 – Image de topographie d'une couche d'OTS par AFM en mode non-contact.

Décrivons maintenant les différents mécanismes supposés de formation des multicouches à partir d'une monocouche d'OTS. Pour une telle couche polymérisée il est possible d'envisager suivant l'état initial de la monocouche, deux mécanismes qui sont illustrés sur la figure 7.8. Si

la monocouche est initialement morcelée en de nombreux domaines, les domaines viennent au contact les uns des autres lors de la compression, puis peuvent passer l'un au dessus de l'autre par subduction (comme les plaques océaniques). Si la monocouche est plus homogène après le dépôt, elle va se déformer sous l'effet de la compression, puis former localement trois couches superposées [129]. Comme on peut le constater sur la figure 7.8 ces deux mécanismes conduisent soit à la formation d'une bicouche (cas (a)), soit à la formation d'une tricouche (cas (b)). Les variations de topographie résultantes diffèrent donc notablement d'un mécanisme à l'autre et doivent nous permettre de les différencier sur les images que nous avons réalisées.

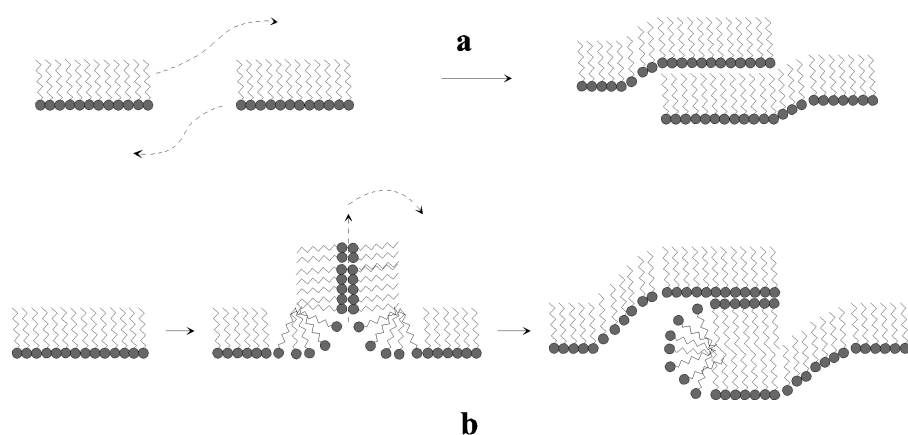


Figure 7.8 – Deux mécanismes possibles de formation des multicouches d'OTS.
 (a) Deux domaines polymérisés se rencontrent et passent l'un sous l'autre. (b) La monocouche se déforme sous l'effet de la compression et cette déformation conduit à la formation d'une tricouche.

Pour pouvoir interpréter au mieux la nature des différents domaines que l'on distingue sur la figure 7.7, nous avons réalisé des coupes topographiques en différentes lignes de l'image. Elles sont présentées à la figure 7.9. La coupe A montre l'existence d'une zone qui possède un niveau de bruit assez élevé. Les coupes B et C mettent en avant des domaines dont l'épaisseur comprise entre 2.7 et 3.5 nm est équivalente à celle d'une monocouche. Il en est de même sur la coupe D qui traverse une zone beaucoup plus épaisse (9nm). Il est peu probable que la zone de bruit observée sur la coupe A soit le signe de la présence d'eau sous la pointe car la monocouche est comprimée à une aire moléculaire très inférieure à l'aire relative à une molécule. L'ensemble de l'image doit être recouvert d'une monocouche au sein de laquelle se sont formés des zones de multicouches. Les domaines observés sur les coupes B et C sont délicats à interpréter. S'agit-il de bicouches ou de tricouches ? Si l'on regarde attentivement le profil C (1-1), on observe sur le bord gauche du domaine une variation de hauteur très importante de l'ordre de 6.6 nm qui est peut-être la preuve de l'existence d'une tricouche à la surface de l'eau. Par contre le domaine observé sur le profil B (0-0) ne présente pas de variations aussi marquées de la topographie. Il est peut-être formé par simple subduction entre deux domaines de la monocouche. La figure 7.10 matérialise

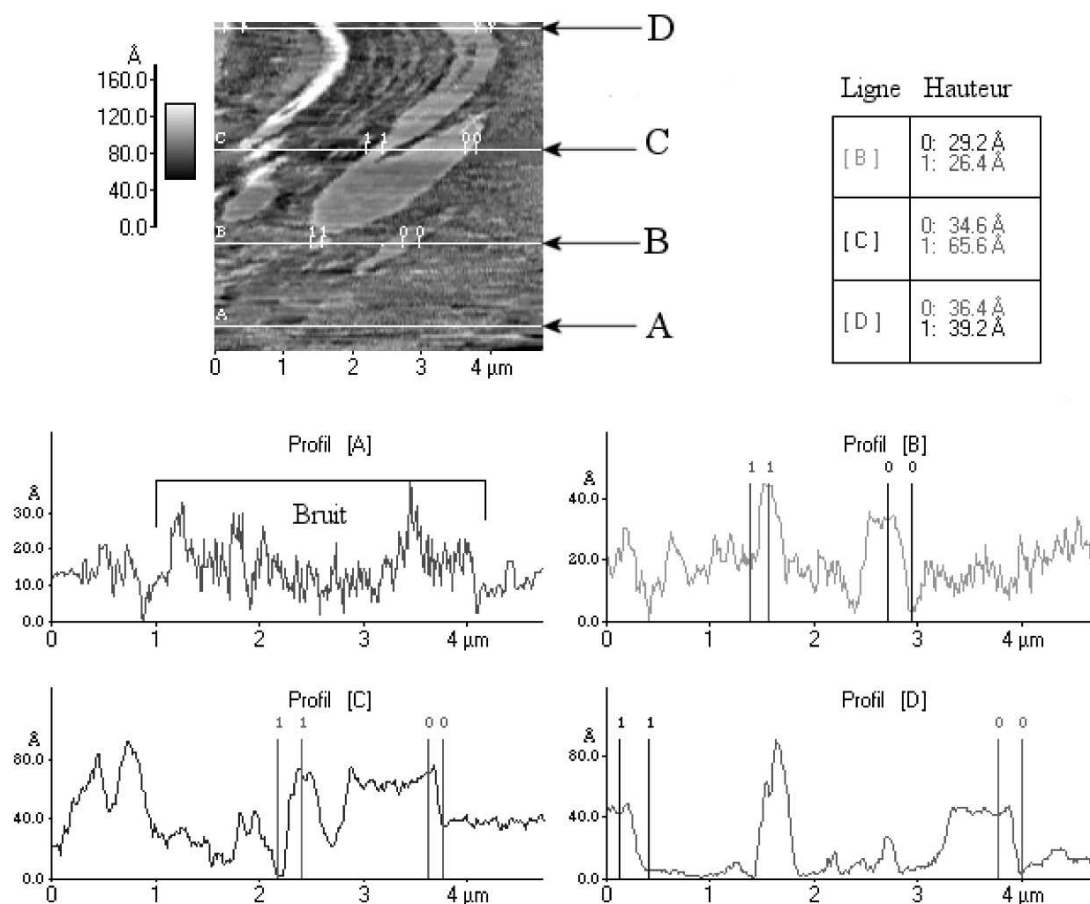


Figure 7.9 – Coupes topographiques réalisées sur l'image 7.7 selon les lignes A, B, C et D. Les variations de hauteurs entre deux marqueurs notés 0 ou 1 sont présentées dans le tableau ci-dessus. Les variations de hauteur mesurées sont comparables à l'épaisseur d'une monocouche (2.7 nm) ou d'une bicouche (5.4 nm).

les différents domaines qui ont été observés sur la figure 7.7. Nous avons replacé sur cette figure la nature possible de chaque domaine déduite des observations de différentes coupes topographiques.

Nous avons réalisé d'autres images au cours de cette expérience afin de clarifier la nature des domaines observés. La figure 7.11 est une image de la monocouche précédente obtenue pour une autre position. Cette image met ainsi en évidence des gouttes (zones blanches) de grande épaisseur (30 à 40 nm) à la surface de la monocouche et des domaines aux formes très torturées (zones grises). La formation de ces gouttes à l'interface est très vraisemblablement due à un mauvais étalement de la solution d'OTS lors du dépôt de la monocouche. Tout comme sur l'image précédente on observe des zones où la topographie est assez bruitée. Deux de ces domaines ont été entourés sur l'image 7.11. Nous avons aussi réalisé des coupes topographiques de cette image pour observer les domaines aux formes torturées. Elles sont présentées à la figure 7.12. Leurs hauteurs mesurées sont comprises entre 2.7 et 3.8 nm ce qui s'accorde avec l'épaisseur d'une monocouche. Contrairement à l'image précédente, on ne note pas de grand domaine régulier ou la présence d'une marche importante en bord de domaine. Les contours très sinueux des domaines laissent penser que ce sont des bicouches créées à l'évaporation du chloroforme par un mauvais étalement de la solution déposée.

7.2.2 Mesure de la phase des images

Comme nous venons de le constater lors de ces expériences, l'interprétation des images à partir des données topographiques uniquement n'est pas aisée. En effet, plusieurs phénomènes viennent perturber la mesure de la topographie des images. L'évaporation de l'eau, en particulier, n'est jamais négligeable. La ligne de base de chaque ligne n'est pas complètement horizontale et il y a un décalage entre chaque ligne balayée. La correction de cette image peut alors conduire à des mesures erronées de la topographie lorsque l'on regarde des objets perpendiculairement à la direction de balayage (position verticale pour les images 7.7 et 7.11). Les "vagues" présentes à la surface ne sont jamais complètement éliminées comme le montre les variations de la ligne de base de la coupe B de l'image 7.9. Une autre difficulté est la détermination des différents domaines lorsque l'image de topographie est bruitée. Il est ainsi relativement difficile de déterminer sur l'image 7.7 et sur les profils présentés sur l'image 7.9 les zones plus ou moins bruitées et leurs frontières. L'ajout sur notre microscope d'un dispositif permettant la mesure de la phase du signal détecté permet en particulier de résoudre ce dernier point.

La figure 7.13 montre ainsi deux images successives d'une même zone réalisées à quatre minutes d'intervalle. Pour ces deux images nous avons enregistré conjointement le signal de topographie (à gauche) et le signal de phase (à droite). La mesure de la phase est donnée en Volts sur les différentes images (1 Volt = 9 degrés).

Observons tout d'abord la zone bruitée encadrée en blanc sur les deux images de la figure 7.13. L'apport de la mesure de la phase est très net : alors qu'on ne peut distinguer correctement un domaine sur l'image de topographie, sa présence apparaît clairement sur l'image de phase correspondante. Ainsi, si en observant l'image de topographie on peut avoir un doute quant à la nature de cette zone, l'image en phase permet de lever cette ambiguïté et montrer qu'il s'agit bien

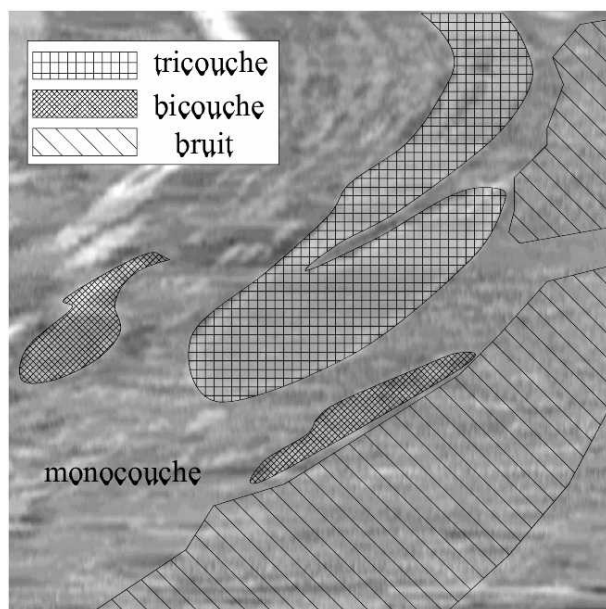


Figure 7.10 – Les différents domaines observés sur l'image 7.7 matérialisés.

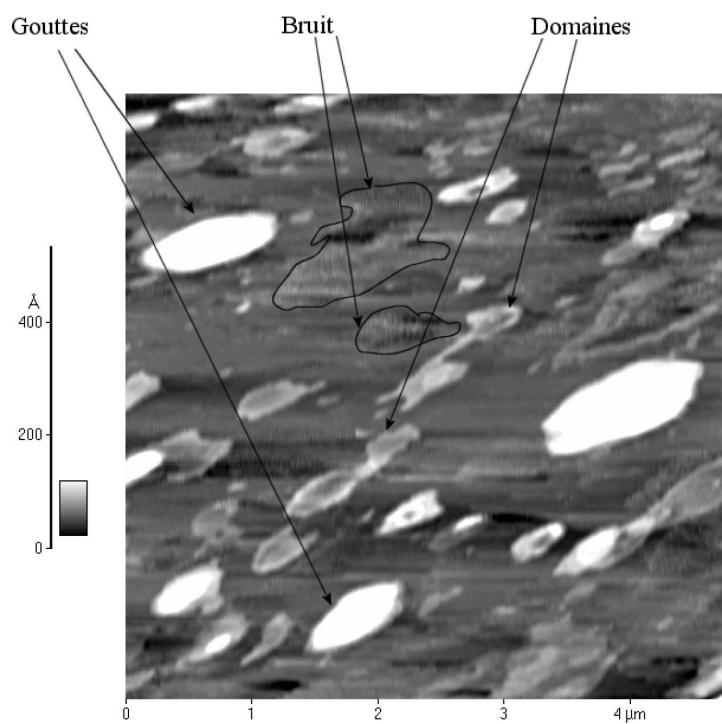


Figure 7.11 – Image d'une couche d'OTS par AFM en mode non-contact.

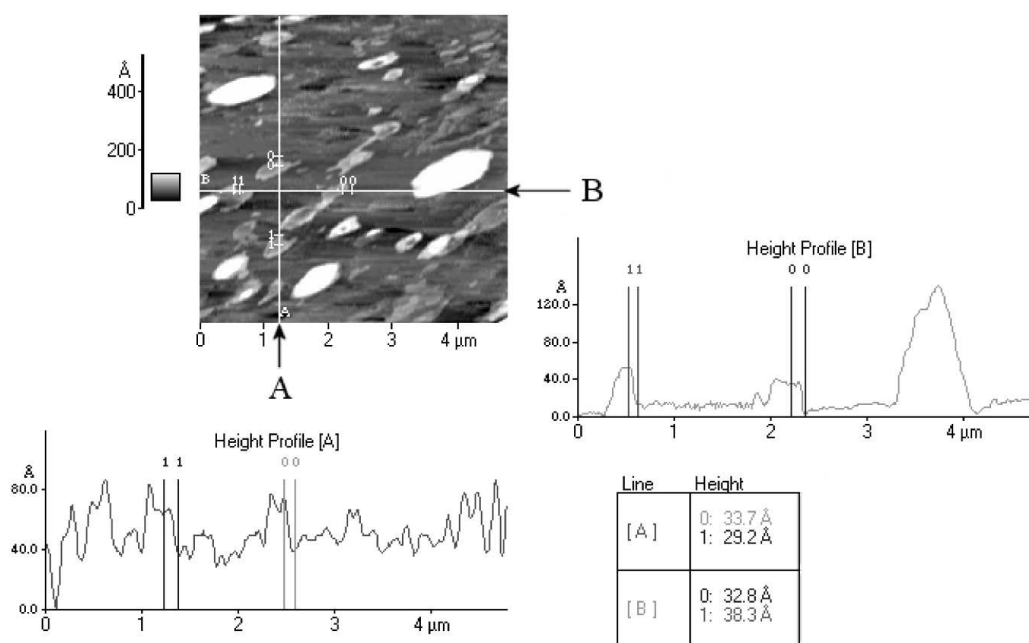


Figure 7.12 – Coupes topographiques de l'image 7.11 selon les lignes A et B. Elles mettent en évidence des domaines dont l'épaisseur est celle d'une monocouche (2.7 nm).

d'une zone de multicouche. Par ailleurs, on constate que des défauts dans la ligne de base brouillent le bas de la première image de topographie. L'image de phase correspondante est beaucoup plus claire et permet une bonne observation des différents domaines.

L'observation de ces deux images successives montre que, malgré les différents systèmes mis en place (anneau métallique, faible niveau d'eau au-dessus du wafer), la monocouche n'est pas totalement immobile. Ce mouvement est mis en évidence par le déplacement de certains objets de forme caractéristique et aussi par leurs déformations. Ces objets sont entourés en noir, sur les deux images de topographie de la figure 7.13.

On constate de plus que les domaines de cette monocouche sont plus petits et plus nombreux que ceux observés sur les figures 7.7 et 7.11. En effet, elles ont été réalisées à partir d'une solution d'OTS plus ancienne et ce morcellement des différents domaines est le signe de la dégradation de la solution qui a été déposée.

L'observation des monocouches d'OTS à la surface de l'eau nous a permis de mettre au point la technique d'AFM en mode non-contact sur surface liquide et de montrer sa faisabilité. Nous avons ainsi montré qu'il est possible d'obtenir des images quantitatives de la topographie de couches à l'interface eau/air de façon reproductible. Nous avons également observé des domaines de bi-couches ou de tricouches avec une très bonne résolution latérale. Le choix de l'octadécyltrichlorosilane s'est avéré judicieux car il polymérise rapidement à la surface de l'eau et permet d'observer une monocouche relativement rigide. Nous avons aussi pu mettre en évidence la dégradation de

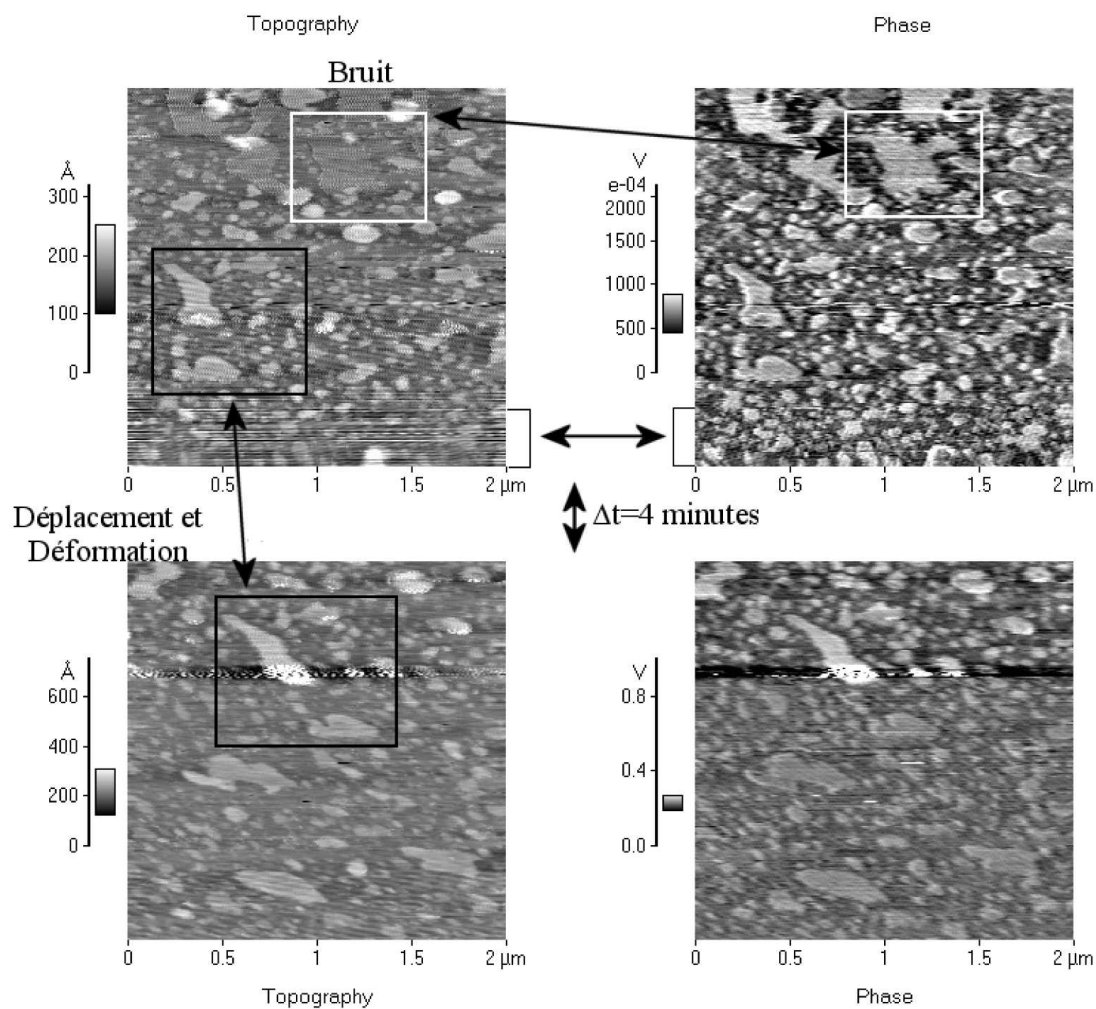


Figure 7.13 – Deux séries d'images successives d'une même couche d'OTS. À gauche les images de topographie, à droite les images de phase. Ces images montrent le déplacement de la monocouche et l'apport de l'image de phase sur la détection des différents domaines.

la solution d'OTS qui a servi à réaliser le dépôt : l'homogénéité de la monocouche diminue et la taille des domaines formés se réduit.

Pour aller plus avant dans l'observation des monocouches, nous avons étudié des monocouches dont les domaines possèdent moins de cohésion que les couches polymérisées d'OTS. Notre choix s'est porté sur l'étude de nanoparticules hydrophobes qui forment des domaines d'épaisseur mesurable.

7.3 Monocouches de nanoparticules d'or

Nous présentons maintenant les résultats que nous avons obtenus avec des monocouches de nanoparticules d'or rendues hydrophobes par le greffage à leur surface de chaînes carbonées. Pour pouvoir les déposer à la surface de l'eau, ces particules sont solubilisées dans du chloroforme. Ces nanoparticules sont ainsi stabilisées à l'interface où, suivant l'aire disponible par particule, elles s'assemblent en domaines jusqu'à former une monocouche complète. La figure 7.14 montre l'évolution de la couverture de l'interface par les nanoparticules en fonction de la pression de surface lors d'une compression et d'une décompression. On constate que la pression de surface n'augmente que lorsque les domaines recouverts de particules commencent à s'interpénétrer. Elle atteint un plateau lorsque la surface est entièrement couverte par la monocouche. A la détente, la monocouche se fracture lorsque la pression de surface est revenue à zéro.

Nous avons observé par microscopie AFM des nanoparticules de 3 et 5 nm de diamètre qui nous ont été fournies par l'équipe de J.-P. Bourgoin du CEA/Saclay (DRECAM/SCM). Pour vérifier l'homogénéité des monocouches de ces particules, nous avons transféré une monocouche de nanoparticules de 5 nm de diamètre sur un wafer de silicium que nous avons ensuite observé par AFM en topographie et en phase. La figure 7.15 montre les images de topographie et de phase obtenues. Ces images montrent bien la formation d'une couche homogène avec peu de trous et peu de doubles couches. L'épaisseur de la couche mesurée sur la coupe topographique (entre 4.5 et 5.5 nm) correspond bien à la valeur attendue pour des particules de 5 nm de diamètre.

Observons maintenant une monocouche de nanoparticules de 3 nm déposées sur de l'eau. La figure 7.16 montre ainsi deux images successives obtenues dans deux directions de balayage différentes, horizontalement et verticalement. Ces deux images ont été réalisées à 8 minutes d'intervalle. Sur les deux images, on distingue très nettement différents domaines de grande taille tant en topographie qu'en image de phase. L'épaisseur de ces domaines, mesurée à l'aide des coupes topographiques (cf. figure 7.16.b), de l'ordre de 15 à 18 nm, ne correspond pas à l'épaisseur d'une monocouche mais plutôt à celle d'une multicouche 5 à 6 fois plus épaisse.

Cette valeur de l'épaisseur des domaines se retrouve sur toutes les images que nous avons réalisées avec cette monocouche et nous avons cherché à en connaître l'origine. Après avoir vérifié la calibration du scanner, nous avons envisagé que la monocouche se soit mal étalée lors du dépôt des particules et qu'il se soit formé directement des domaines de multicouches de particules à la surface de l'eau. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons renouvelé l'expérience et transféré les objets présents à l'interface sur un wafer de silicium pour pouvoir les observer plus facilement. La monocouche transférée sur le wafer possède une épaisseur de 3 nm et présente un certain

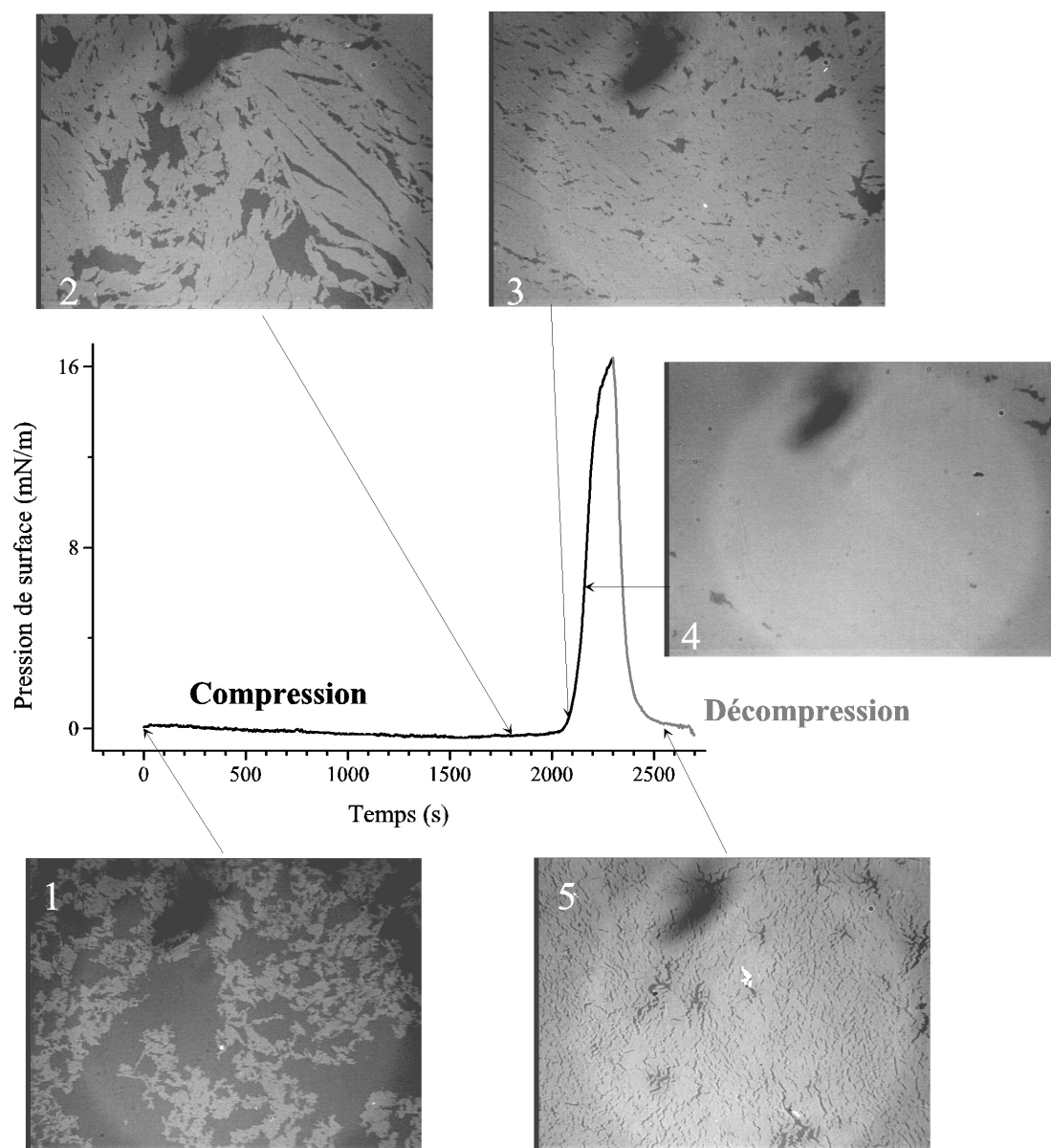
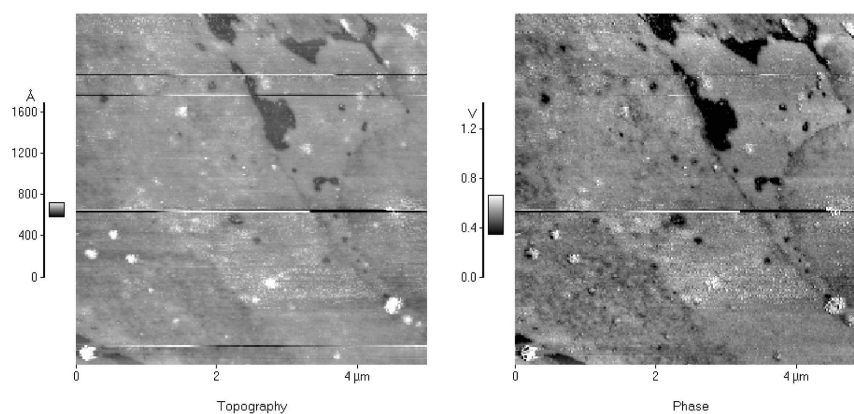
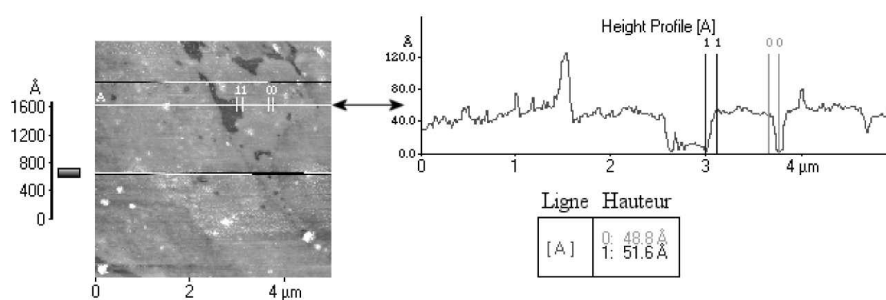


Figure 7.14 – Images de microscopie optique d'une monocouche de nanoparticules pour différentes pressions de surface, au cours d'une compression (courbe noire et images 1 à 4) et d'une décompression (courbe grise et image 5).

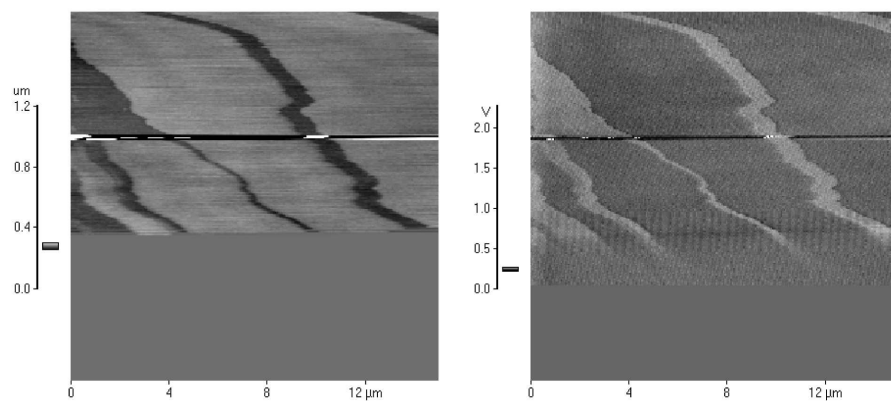


(a)

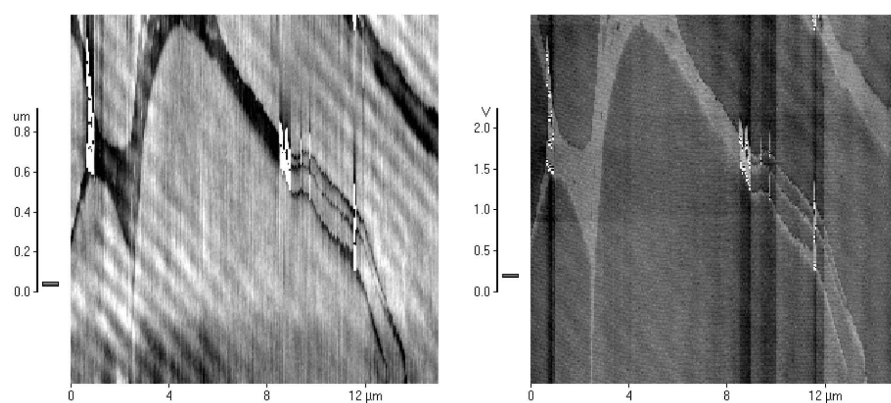


(b)

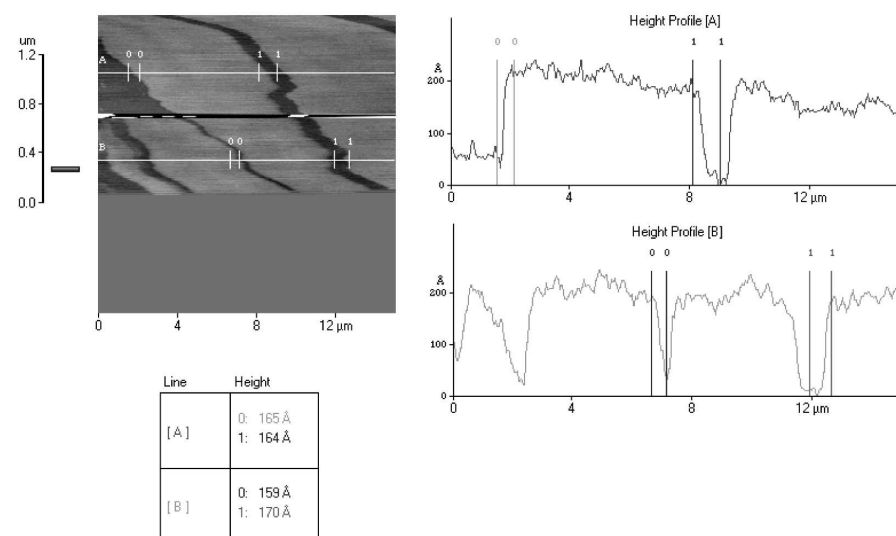
Figure 7.15 – Observations par AFM d'une monocouche de nanoparticules de 5 nm de diamètre transférée à la surface d'un wafer de silicium. (a) Images de topographie (gauche) et de phase (droite). (b) Coupe topographique de la monocouche de nanoparticules. Les zones en noir sont des trous au sein de la monocouche et les points blancs des zones de double couche.



(a)



(b)



(c)

Figure 7.16 – (a)(b) Images successives d'une monocouche de nanoparticules de 3 nm à la surface de l'eau selon deux directions de balayage différentes. A gauche se trouve l'image de topographie et à droite l'image de phase. (c) Coupe topographique de l'image (a) montrant une épaisseur (20 nm) supérieure à l'épaisseur d'une monocouche.

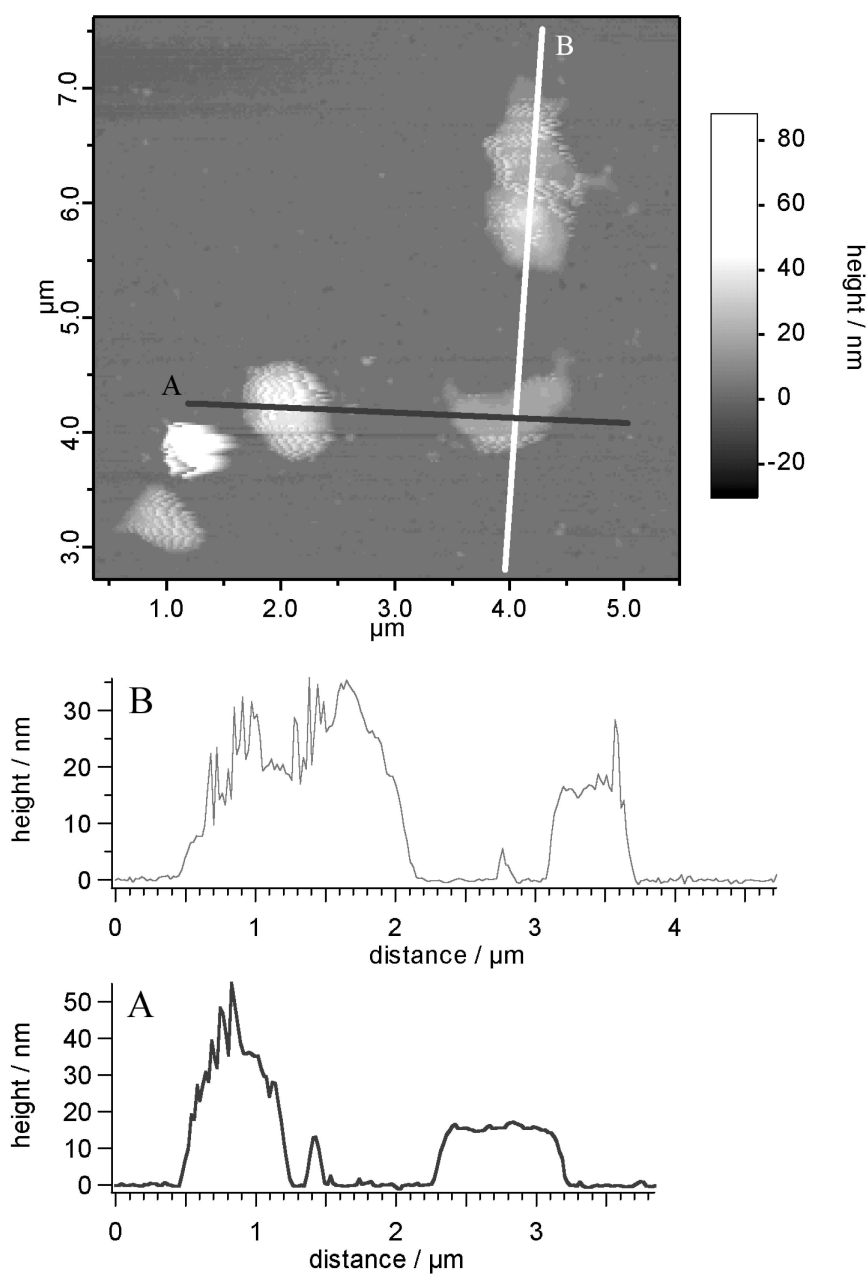
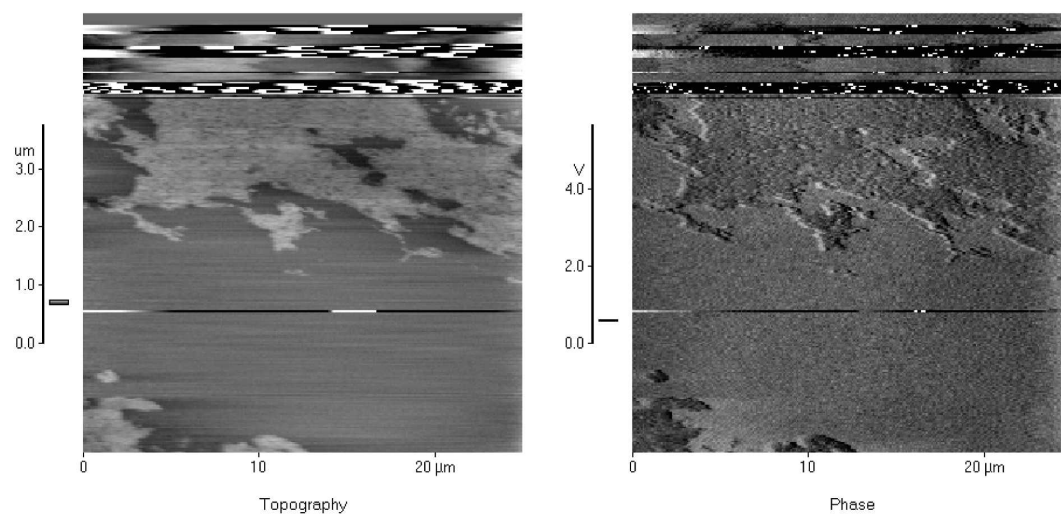
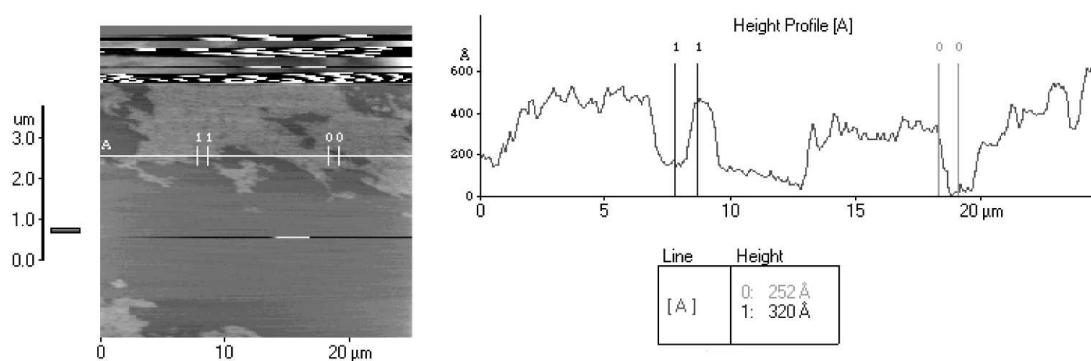


Figure 7.17 – Image de domaines de multicouche de nanoparticules de 3 nm de diamètre sur une monocouche transférée sur wafer de silicium.



(a)



(b)

Figure 7.18 – (a) Images d'une monocouche de nanoparticules de 5 nm, étalée à la surface de l'eau. A gauche se trouve l'image de topographie et à droite l'image de phase. (b) Coupe topographique de la monocouche de nanoparticules montrant une épaisseur (25-30 nm) supérieure à l'épaisseur d'une monocouche.

nombre de défauts qui ont la forme de gouttes. Il est probable que ces calottes sphériques soient le résultat d'une évaporation trop rapide du solvant qui n'a pas permis un étalement convenable des particules. Par contre, nous n'avons pas constaté l'existence de multicouches de grande taille déposées sur le wafer.

Toutefois, l'équipe de J.-P. Bourgoïn travaillant plus spécifiquement sur les monocouches déposées sur wafer a pu observer dans quelques cas des petits domaines présentant cette épaisseur. La figure 7.17 montre ainsi sur une monocouche transférée sur un wafer de silicium, de petits domaines de multicouche de nanoparticules dont l'épaisseur est comprise entre 15 et 30 nm.

Pour mieux comprendre ce phénomène nous avons renouvelé l'expérience avec des nanoparticules de 5 nm de diamètre. La figure 7.18 montre ainsi une image en topographie et en phase réalisée avec ce type de monocouches. Etudions les coupes topographiques des domaines observés. On retrouve la même caractéristique que dans le cas des couches de nanoparticules de 3 nm. L'épaisseur des domaines observés, comprise entre 25 et 30 nm est 5 à 6 fois plus importante que l'épaisseur d'une monocouche.

Nous observons donc pour les deux tailles de billes des domaines ayant le même nombre de couches (5 ou 6). Ces observations ne sont pas dues à un défaut de balayage.

En effet, supposons la formation en bout de pointe d'un ménisque avec l'eau qui se rompt lors du passage sur la monocouche. Dans ce cas l'ammortissement très grand de la vibration de la pointe conduit à un défaut dans la régulation de sa position verticale et donc à une mauvaise mesure de la topographie de la surface. Toutefois ce phénomène devrait être indépendant de l'épaisseur de la monocouche de nanoparticule et conduire à l'observation d'épaisseurs identiques dans les deux cas ce qui ne correspond pas à nos observations.

L'observation directe de la monocouche à l'interface eau/air nous a donc permis de montrer l'existence de défauts dans les monocouches de nanoparticules. Ces défauts, probablement dus à une évaporation trop rapide du solvant d'étalement (chloroforme), n'ont pas été fréquemment observés dans les monocouches transférées sur wafer. Une étude complémentaire de ces monocouches et de leurs propriétés est souhaitable afin d'obtenir une meilleure compréhension des conditions d'apparition des multicouches et leur absence des monocouches transférées sur wafer.

L'observation de ces monocouches permet aussi de montrer qu'il est possible de réaliser des expériences de microscopie AFM sur des monocouches ne possédant pas l'élasticité de couches polymérisées et ouvre la voie à l'observation de couches fluides à l'interface.

7.4 Monocouches de copolymères

Bien entendu nous avons cherché à observer le flambage des monocouches de copolymère à l'aide du microscope à force atomique. Nous avons étudié les monocouches de deux copolymères de PtBS/PSSNa le 131/764 et le 375/1730 qui forment des bandes de taille respective 6,5 et 20 μm . L'observation d'objets de grandes dimensions est réduite par la présence de vagues à l'interface que l'on n'élimine pas toujours complètement ainsi nous n'avons pas été en mesure de distinguer la rugosité introduite par le flambage de la monocouche des ondulations de l'interface. Cependant nous avons pu réduire l'amplitude des ondulations observées en topographie à 5 nm environ. Cette

valeur est compatible avec la valeur de l'amplitude de la déformation (2 nm) que nous avons déduite des expériences de diffusion des rayons X par l'interface. Ces expériences permettent ainsi de confirmer la faible amplitude de la déformation des monocouches de copolymère.

Une amélioration du dispositif expérimental réduisant les ondulations de la surface conjuguée à une réduction du bruit de mesure permettrait très certainement l'observation des bandes de copolymère et est actuellement en cours de développement au laboratoire.

Nous avons aussi utilisé les monocouches de copolymère comme supports de billes de latex chargées à l'interface eau/air pour mettre en évidence les déformations des images induites par les mouvements résiduels de la monocouche. En particulier, nous avons ainsi pu montrer que lorsque l'on diminue trop le niveau d'eau dans l'anneau, le film d'eau au-dessus du wafer de silicium se draine ce qui entraîne des mouvements de l'interface. Les billes de latex en solution dans le méthanol sont dispersées directement sur la monocouche, qui empêche leur passage en solution. La figure 7.19 montre ainsi le lent déplacement de billes de 300 nm de diamètre au cours du balayage de la surface : on observe très clairement la déformation de la bille ainsi que la direction du déplacement.

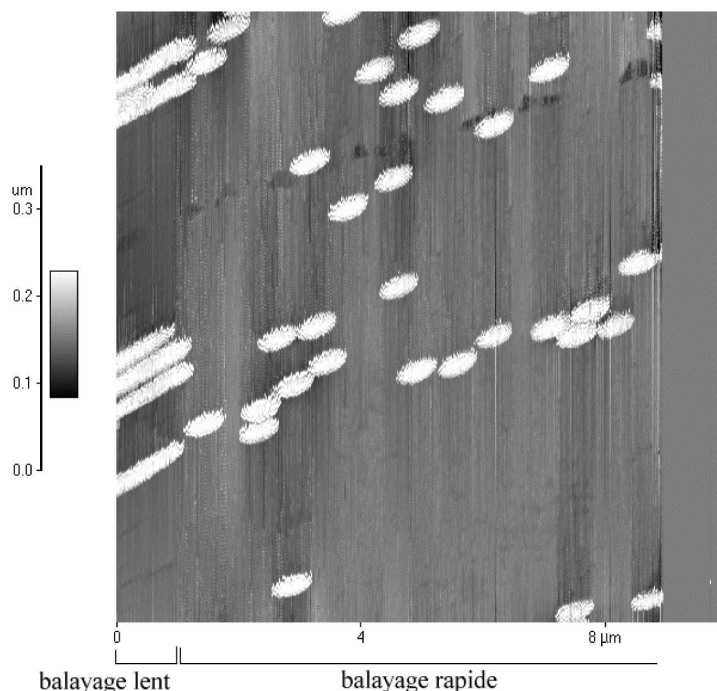


Figure 7.19 – Mise en évidence du déplacement de billes de latex de 300 nm de diamètre emprisonnées dans une monocouche de copolymère déposé à l'interface eau/air. Les deux vitesses de balayage montrent la déformation de l'image sous le déplacement des billes.

7.5 Conclusion

Au cours de ce chapitre nous avons pu observer par microscopie à force atomique la formation de structures à l'interface eau/air dans des couches d'octadécyltrichlorosilane polymérisé et de nanoparticules d'or. L'observation de ces structures nous a permis de mettre au point le dispositif expérimental et de caractériser les différents phénomènes intervenant lors de la réalisation des images. Ces résultats montrent qu'il est ainsi possible de réaliser des images de l'interface et d'obtenir des informations quantitatives sur sa topographie. Ces expériences montrent également de nouvelles possibilités dans l'observation des monocouches à l'interface eau/air. L'observation directe d'objets de petite taille (inférieure au micron) est désormais possible sans avoir recours à des expériences de diffusion de rayons X. Grâce à la résolution de l'AFM la forme et l'épaisseur des objets présents à l'interface pourront être déterminées avec précision.

Conclusion

Alors que les brosses de polymères neutres commencent à être convenablement décrites tant expérimentalement que théoriquement, il existe encore peu de résultats expérimentaux sur l'adsorption des polyélectrolytes ou sur les brosses de polyélectrolytes aux interfaces eau/air ou eau/huile. Les copolymères diblocs neutres-chargés sont pourtant de bons candidats pour la stabilisation d'émulsions et leur comportement aux interfaces mérite une attention particulière. En effet, la solubilité des chaînes polyélectrolytes dans l'eau permet une large gamme d'applications industrielles non polluantes. D'autre part, un certain nombre de chaînes chargées (comme le glycocalix) sont ancrées sur les cellules biologiques et il serait intéressant de connaître leur influence sur la forme et les propriétés mécaniques des cellules.

Ce travail a porté sur l'étude des propriétés des monocouches de copolymères diblocs neutres-chargés de poly(tert-butylstyrène)/poly(styrène sulfonate) à l'interface eau/air.

Dans une première partie, nous avons étudié les films de Langmuir de ce copolymère via la réalisation d'expériences de compression de l'interface sur une cuve de Langmuir équipée d'une balance de Wilhelmy. Les mesures de pression de surface nous ont permis de mettre en évidence aux grandes aires moléculaires le régime de brosse osmotique de polyélectrolyte chargé. Nous avons aussi montré l'importance du solvant d'étalement sur les isothermes de pression de surface. La présence de solvant résiduel qui modifie l'état des chaînes hydrophobes servant à l'ancrage du copolymère dibloc à l'interface est observable sur les isothermes lorsque les interactions entre chaîne neutres ne sont plus négligeables. Nous avons également observé des phénomènes de relaxation au sein de la monocouche preuves d'une importante restructuration de l'interface lorsque celle-ci est soumise à une forte pression de surface. Un travail de thèse est actuellement en cours pour déterminer précisément la structure de l'interface tant à l'interface eau/air qu'à l'interface eau/huile et identifier précisément l'origine des différents phénomènes que nous avons mis en évidence. Il serait notamment intéressant de pouvoir suivre de façon dynamique la structure de l'interface.

Les observations de la monocouche par microscopie optique et diffusion de rayons X ont révélé l'apparition d'une instabilité de flambage de la monocouche de copolymère, qui fait l'objet de la deuxième partie du manuscrit. Lors de la compression de la monocouche l'interface se déforme et laisse apparaître des structures de grandes dimensions (5 à 35 μm) aisément observables malgré leur faible amplitude (quelques nanomètres). Nous avons montré que l'apparition du flambage résulte d'un échange de molécules entre l'interface et la sous-phase et est découplée des phénomènes observés sur les isothermes. Nous avons proposé différents mécanismes de déformation de

la monocouche dans lesquels interviennent soit l'élasticité soit la charge surfacique de la monocouche. Ces modèles permettent de rendre compte qualitativement des différentes caractéristiques du flambage comme la dépendance de la taille des structures avec l'épaisseur de la monocouche, l'insensibilité au sel et la dépendance avec le copolymère en sous-phase. Il serait intéressant de modifier la nature tant de la partie neutre que de la partie chargée du copolymère afin d'étudier l'évolution de l'instabilité de flambage avec la charge ou la rigidité de la chaîne polyelectrolyte. L'insertion de ces copolymères dans des membranes modèles pourrait aussi être riche en informations.

L'impossibilité de mesurer directement l'amplitude des structures à l'interface nous a conduit à développer une nouvelle méthode d'observation des monocouches à l'interface eau/air au moyen d'un microscope à force atomique. Dans la troisième partie nous décrivons l'originalité et les différentes caractéristiques de cette méthode. Nous présentons les protocoles expérimentaux que nous avons mis au point. Les résultats obtenus sur différentes couches à l'interface eau/air montrent ainsi toutes les potentialités de cette technique d'observation. Ce dispositif est actuellement utilisé dans l'étude des propriétés de mouillage de gouttes nanométriques.

De nombreux développements sont prévus à la suite de ce travail. Il serait ainsi intéressant d'étudier le comportement de ces copolymères à une interface eau/huile. Ainsi existe-t-il une instabilité de flambage de l'interface eau/huile et, est-ce un mécanisme précurseur dans la formation d'émulsions ? De même, le développement de la technique AFM, notamment des améliorations de l'électronique de détection et du dispositif expérimental sont actuellement à l'étude pour rendre cette méthode plus performante.

Annexe

Isothermes de compression du copolymère 375/1730 sur de l'eau salée

Nous avons choisi de ne présenter les différents résultats sur les isothermes de compression effectuées sur de l'eau salée en fin de manuscrit dans un souci de clarté. En effet, les résultats obtenus pour les deux conditions de solvant d'étalement différentes demandent une étude plus approfondie pour confirmer leur reproductibilité.

Dépôt à partir d'une solution DMSO/ CHCl_3

Etudions l'influence de la salinité de la sous-phase sur les isothermes de compression du copolymère 375/1730. Guenoun et collaborateurs [35] ont étudié des films noirs de copolymères de PtBS/PSSNa par réflectivité de rayons X. La densité de chaînes aux interfaces n'est pas connue mais les données de réflectivité ont permis de mesurer l'épaisseur de tels films en fonction de la salinité de l'eau. Ils ont pu ainsi mettre en évidence la transition entre le régime de brosse osmotique (épaisseur constante) et le régime de brosse osmotique salée (épaisseur variant comme $c^{-1/3}$) qui apparaît pour une concentration c en sel monovalent (NaCl) de l'ordre de 0.1 M. La partie des isothermes de mesure de la pression de surface en fonction de l'aire moléculaire décrivant le régime de brosse osmotique ($\Pi \propto 1/s$) ne devrait donc pas être modifiée par l'addition de sel (NaCl) dans la sous-phase tant que la concentration en sel reste inférieure 0.1 M.

Nous avons réalisé une série d'isothermes du copolymère 375/1730 sur de l'eau salée soit à l'aide de chlorure de sodium à différentes salinités comprises entre 10^{-3} et 0.1 M, soit avec du chlorure de calcium à 0.1, 0.5 et 2M afin de varier considérablement la longueur de Debye. Pour s'affranchir des problèmes de reproductibilité des isothermes, nous avons utilisé les mêmes conditions opératoires dans chaque cas : la solution et la quantité déposée ainsi que la vitesse de compression sont identiques (temps de compression de 45 minutes). Nous avons aussi réalisé un premier cycle compression/décompression avant les mesures.

Pour de faibles salinité de l'eau (moins de 0.1M) nous n'avons pas observé de changement de comportement dans l'isotherme de compression. Par contre, pour de fortes salinité les cycles de compression/décompression ne sont plus reproductibles. En particulier, on mesure une pression de surface *négative* aux grandes aires après décompression de la monocouche. Nous avons choisi tout

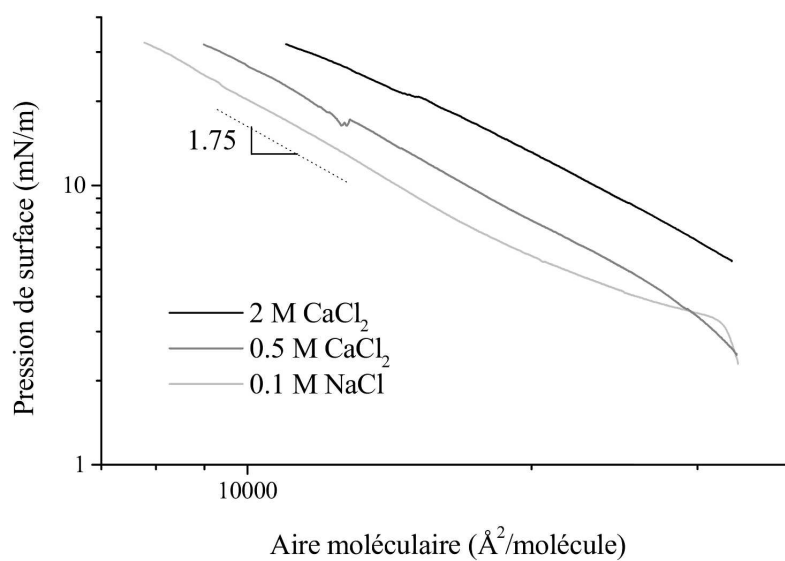


Figure A – Isotherme du copolymère 375/1730 déposé à partir d'une solution $\text{DMSO}/\text{CHCl}_3$ sur de l'eau à différentes salinités.

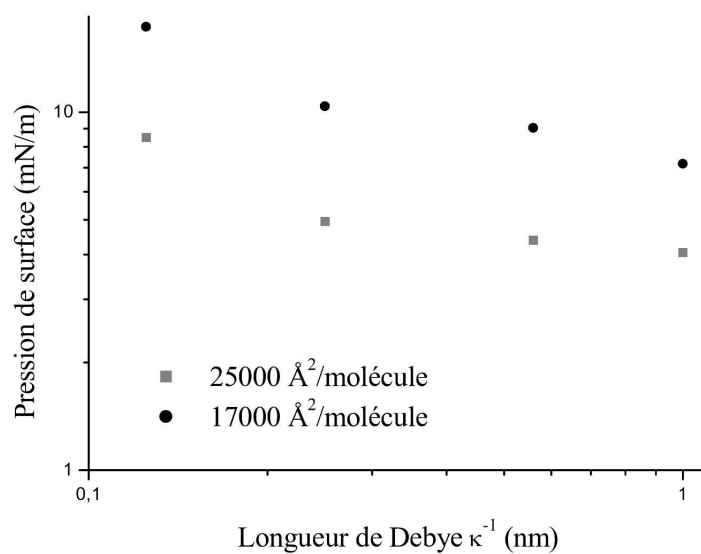


Figure B – Variations de la pression en fonction de la longueur de Debye pour différentes aires moléculaires.

de même de présenter sur la figure A les résultats liés à la première compression du copolymère pour les différentes salinités. Cette première compression permet en effet d'observer que la pression varie comme $s^{-1.75}$ ce qui est très proche de la description du régime de brosse osmotique salée où la pression varie comme $\Pi \propto kTNf^{4/3}\kappa^{-4/3}s^{-5/3}$ (équation 1.23) pour les différentes salinités de la sous-phase.

En régime de brosse osmotique salée il nous est possible de mesurer la dépendance de Π avec la longueur de Debye κ^{-1} de la solution. Rappelons que la longueur de Debye κ^{-1} s'exprime par :

$$\kappa^{-1} = \frac{1}{\sqrt{4\pi l_B \sum c_i z_i^2}} \quad (1)$$

où l_B est la longueur de Bjerrum, c_i la concentration en ion i dans la solution et z_i la valence de l'ion. La figure B permet de comparer pour différentes valeurs de l'aire moléculaire (25000 et 17000 Å²/molécule) la pression de surface pour différentes valeurs de la longueur de Debye κ^{-1} .

Comme on peut le constater la pression de surface que l'on mesure ne suit pas la dépendance prévue par la théorie. En effet pour une aire moléculaire donnée la pression de surface doit diminuer lorsque l'on diminue la longueur de Debye du fait de l'écrantage des interactions électrostatiques, or nous observons au contraire une augmentation. Nous venons de voir au chapitre 2 que, à partir d'une aire moléculaire de l'ordre de 12000 Å²/molécule, l'augmentation de pression de surface est peut-être due aux interactions entre chaînes de PtBS. En ajoutant du sel dans la sous-phase nous augmentons l'écrantage des interactions électrostatiques et diminuons donc le terme de pression de surface du à la brosse polyélectrolyte. Par conséquent la pression de surface doit refléter le comportement d'une brosse neutre de PtBS ce qui est possible car les approches de champ moyen montrent que la pression de surface d'une brosse neutre varie comme $\Pi \sim s^{-5/3}$ ce qui est très exactement la dépendance que nous trouvons. Mais dans ce cas on devrait pas observer de dépendance de la pression de surface avec la longueur de Debye pour de forts taux de sel.

Cette augmentation de la pression de surface peut avoir deux origines. L'ajout de sel diminue la solubilité de la chaîne polyélectrolyte dans l'eau [1] et ne favorise pas un bon étalement de la monocouche à la surface de l'eau.

Une autre possibilité est que du copolymère passe en solution lorsqu'il n'y a pas de sel dans l'eau et que cette quantité diminue avec l'ajout de sel. Les variations de concentration en copolymère que l'on calcule à partir de cette hypothèse sont trop faibles pour être observées par absorption UV. Pour étudier l'influence de l'étalement du copolymère, sur les isothermes en présence d'une sous-phase salée, nous avons réalisé les mêmes expériences à partir d'un mélange eau/méthanol.

Dépôt à partir d'une solution eau/méthanol

Nous avons réalisé une série d'isothermes du copolymère sur de l'eau salée à différentes concentrations en sel. Nous avons remarqué que la façon dont on dépose la monocouche est importante. Nous avons présenté sur la figure C une série d'isothermes réalisées dans les mêmes

conditions opératoires pour différentes quantités déposées de solution. Pour pouvoir superposer les différentes courbes entre elles, il faut multiplier la densité de molécules à l'interface par un facteur 1.4 à chaque fois que la quantité déposée double. Il semble donc, que plus on dépose de copolymère sur l'interface, moins celui-ci reste à l'interface. Ce résultat semble plutôt paradoxal, surtout dans le cas d'eau salée : l'eau salée écran les interactions électrostatiques et est ainsi un moins bon solvant des chaînes polyelectrolytes. Elle devrait donc favoriser le maintien à l'interface du copolymère. On doit donc s'attendre à ce que la monocouche déposée ne soit pas très homogène. Ce résultat est confirmé par des cycles compression/décompression présentés sur la figure D. On constate que la pression de surface mesurée après décompression est supérieure à celle obtenue après dépôt et que le cycle devient reproductible après le premier cycle. S'il semble peu probable que du copolymère passe en solution lors du dépôt puis revienne s'adsorber à l'interface lors de la décompression de la monocouche, il est tout à fait possible qu'une réorganisation de la monocouche soit à l'origine de ce résultat.

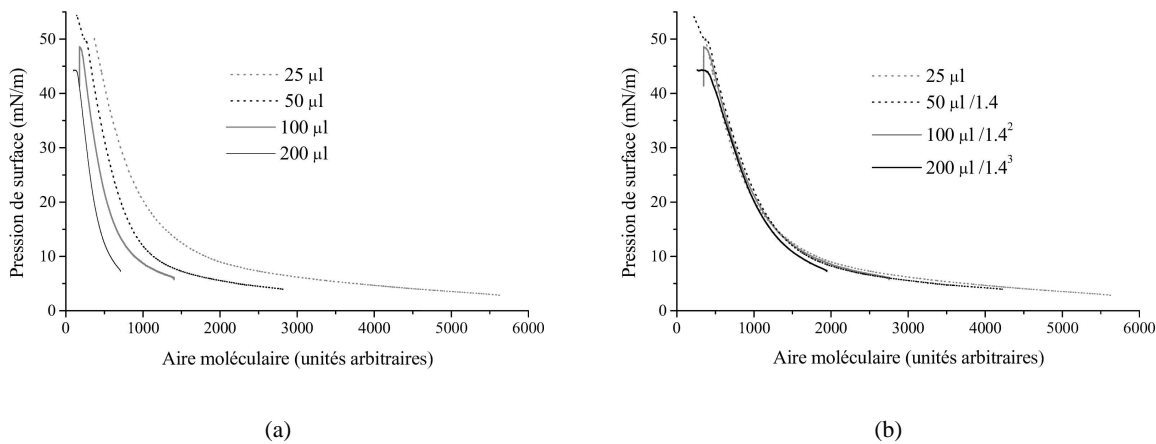


Figure C – Isothermes réalisées à partir de la même solution déposée sur de l'eau salée à 0.5 M en NaCl à 23 °C : (a) en supposant que la même proportion de molécules reste à l'interface pour chaque dépôt, (b) en supposant que si l'on double le volume déposé la quantité à l'interface ne sera que 1.4 fois plus grande

Pour la comparaison entre nos différents résultats nous prendrons donc un soin tout particulier à réaliser un cycle compression/décompression avant chaque isotherme présentée.

La figure E montre une isotherme de compression du copolymère sur de l'eau salée à 0.1 M en NaCl. On peut observer trois parties dans cette isotherme. Aux basses pression de surface on trouve un domaine où $\Pi \sim s^{-1}$ ou $s^{-1.3}$. Ce régime n'est pas très bien marqué et peut être un régime transitoire avant le domaine où $\Pi \sim s^{-1.55 \pm 0.1}$. Ce domaine semble bien correspondre au régime de brosse osmotique salée pour lequel la pression de surface se varie comme $\Pi \sim s^{-5/3}$.

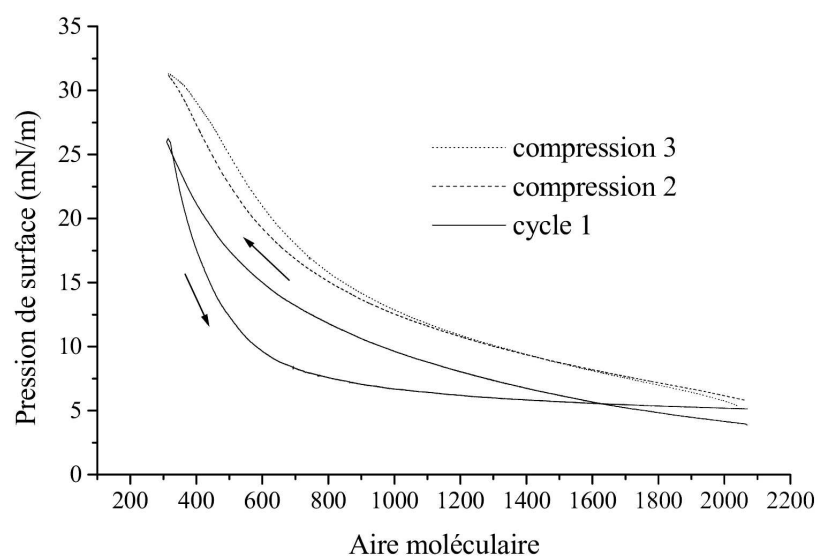


Figure D – Cycles compression/décompression réalisés sur de l'eau salée à 0.5 M en NaCl à 23°C. Seules les compressions ont été représentées pour les cycles 2 et 3.

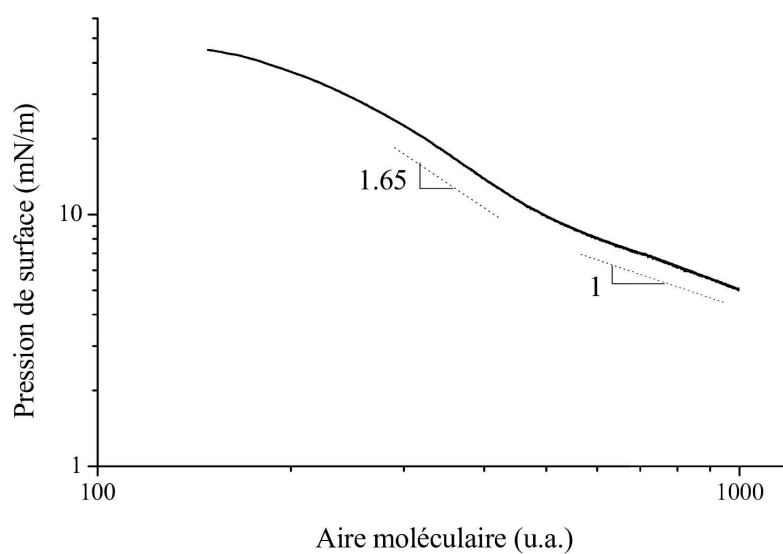


Figure E – Isothermes de copolymère 375/1730 déposé à partir d'une solution eau/méthanol, sur de l'eau salée à 0.1 M en NaCl à 23 °C.

A haute pression (supérieure à 30 mN/m) on observe très probablement le passage en solution de la monocouche avant son collapse.

Un autre résultat important à prendre en compte est l'évolution de ces isothermes en fonction de la concentration en sel de la solution et l'observation de la transition entre le régime de brosse osmotique ($\Pi \propto s^{-1}$) et le régime de brosse osmotique salée ($\Pi \propto s^{-5/3}$). Nous avons reporté sur la figure F les isothermes de compression de monocouches de copolymère 375/1730 déposées sur de l'eau dont la salinité est comprise entre 10^{-2} et 0.5 M. Il est à noter que l'isotherme présentée pour une concentration en sel de 10^{-2} M montre un régime inattendu ($\Pi \propto s^{-2.2}$) et que sa reproductibilité demande à être confirmée.

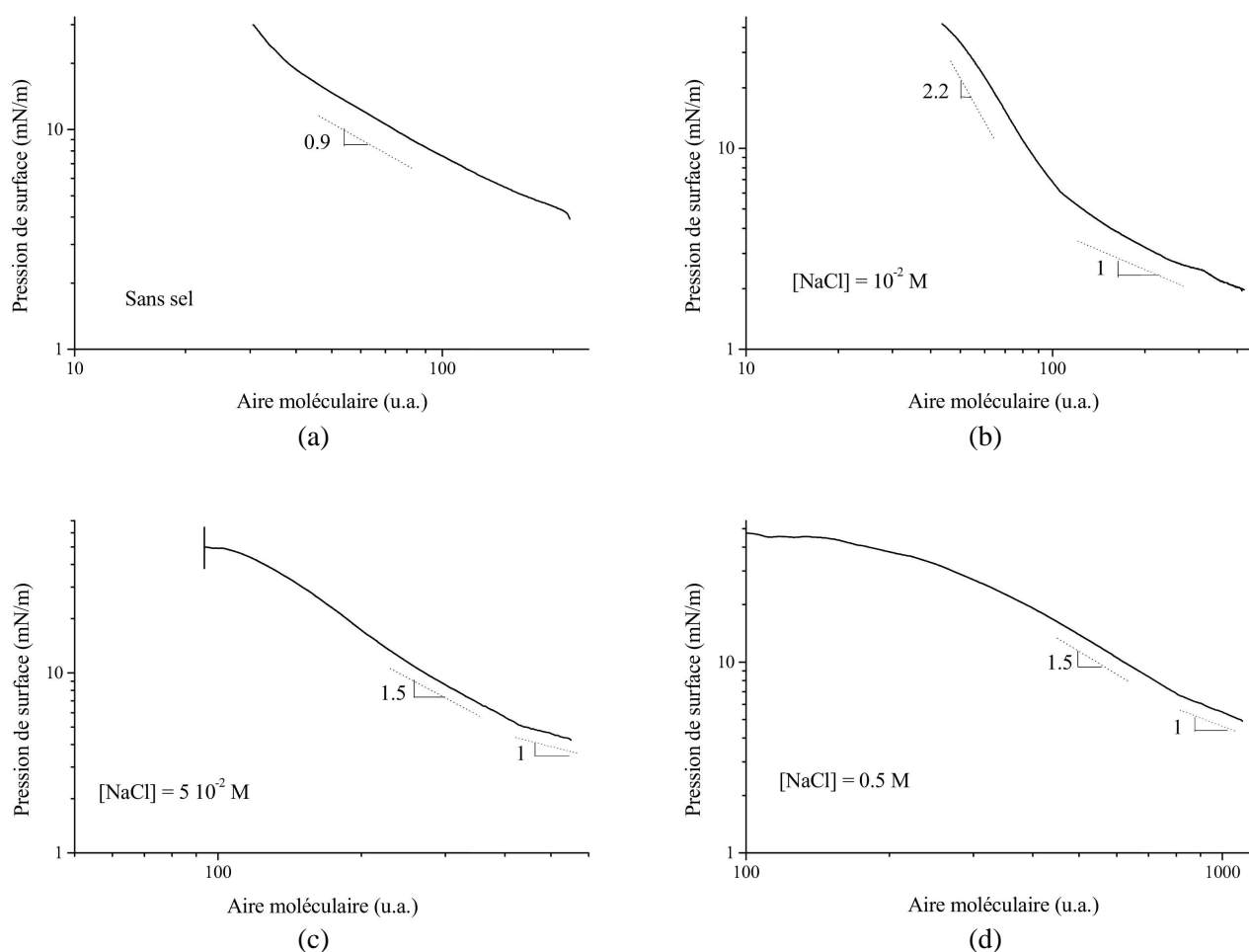


Figure F – Isothermes de compression de monocouches de copolymère 375/1730 déposées à partir d'une solution eau/méthanol sur de l'eau salée à différentes concentrations en sel : (a) 0, (b) 0.01, (c) 0.05, (d) 0.5 M en NaCl.

Nous pouvons remarquer que le changement de régime n'apparaît que pour des concentrations en sel supérieure ou égales à $5 \cdot 10^{-2}$ M, ce qui est en accord avec les résultats que nous avons

obtenus à partir d'un dépôt en DMSO/ CHCl_3 et les travaux réalisés par Guenoun et collaborateurs [35]. Pour une concentration en sel inférieure à cette valeur la monocouche semble se comporter comme une brosse osmotique simple où $\Pi \propto s^{-1}$. Les isothermes réalisées pour une concentration en sel supérieure ou égale à 0.05 M mettent bien en évidence le régime de brosse osmotique salée $\Pi \propto s^{-5/3}$ avec aux hautes pressions la saturation due au collapse de la monocouche. L'existence d'un régime transitoire avant n'apparaît pas aussi clairement que sur les isothermes de la figure E.

Bibliographie

- [1] O. Theodoly – *Polyélectrolytes aux interfaces : Adsorption et confinement* – Thèse de Doctorat Université Paris VI 1999.
- [2] G.J. Fleer, M.A. Cohen Stuart, J.M.H.M. Scheutjens, T. Cosgrove, et B. Vincent, *Polymers at Interfaces*, Chapman et Hall 1993.
- [3] F. Muller – *Interaction et structure de copolymères neutres-chargés dissymétriques en solution aqueuse* – Thèse de Doctorat Université de La Rochelle 2000.
- [4] F.S. Csajka, R.R. Netz, C. Seidel, et J.-F. Joanny – *Collapse of Polyelectrolyte Brushes : Scaling Theory and Simulations* – **Eur. Phys. J. E** **4**, 505–513 (2001).
- [5] L. Pauchard, F. Parisse, et C. Allain – *Influence of salt content on crack patterns formed through colloidal suspension desiccation* – **Phys. Rev. E** **59**, 3737–3740 (1999).
- [6] W.T.S. Huck, N. Bowden, P. Onck, T. Pardoën, J.W. Hutchinson, et G.M. Whitesides – *Ordering of Spontaneously Formed Buckles on Planar Surfaces* – **Langmuir** **16**, 3497–3501 (2000).
- [7] J.-G. Hu et R. Granek – *Buckling of Amphiphilic Monolayers Induced by Head Tail Asymmetry* – **J. Phys. II France** **6**, 999–1022 (1996).
- [8] E. Helfer, S. Harlepp, L. Bourdieu, J. Robert, F.C. Mac Kintosh, et D. Chatenay – *Buckling of Actin-Coated Membranes under Application of a Local Force* – **Phys. Rev. Lett.** **87**(8), 088103 (2001).
- [9] N.B. Vargaftik – *International tables of the surface tension of water* – **J. Phys. Chem. Ref. Data** **12**, 817 (1983).
- [10] P.W. Atkins, *Physical Chemistry (fifth edition)*, Oxford University Press 1994.
- [11] C. Fradin – *Structure et élasticité des interfaces liquides : Une étude par diffusion de rayons X sous incidence rasante* – Thèse de Doctorat Université Paris VI 1999.
- [12] V.M. Kaganer, H. Möhwald, et P. Dutta – *Structure and phase transitions in Langmuir monolayers* – **Rev. Mod. Phys.** **71**(3), 779–819 (1999).
- [13] W.D. Harkins, T.F. Young, et G.E. Boyd – *The thermodynamics of films : Energy and entropy of extension and spreading of insoluble monolayers* – **J. Chem. Phys.** **8**, 954 (1940).
- [14] I.R. Peterson et R.M. Kenn – *Equivalence between Two-Dimensional and Three-Dimensional Phases of Aliphatic Chain Derivatives* – **Langmuir** **10**, 4645–4650 (1994).

- [15] A.M. Bibo, C.M. Knobler, et I.R. Peterson – *A monolayer phase miscibility comparison of long-chain fatty acids and their ethyl esters* – **J. Phys. Chem.** **95**, 5591–5599 (1991).
- [16] G.L. Gaines, *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*, Interscience 1966.
- [17] A. Pockels – **Nature** **43**, 437 (1891).
- [18] P. Dutta, J.B. Peng, B. Lin, J.B. Ketterson, M. Prakash, P. Georgopoulos, et S. Ehrlich – *X-Ray Diffraction Studies of Organic Monolayers on the Surface of Water* – **Phys. Rev. Lett.** **58**(21), 2228–2231 (1987).
- [19] S. Henon et J. Meunier – *Microscope at the Brewster angle : Direct observation of first-order phase transitions in monolayers* – **Rev. Sci. Instrum.** **62**, 936 (1991).
- [20] D. Hönig et D. Möbius – *Direct Visualisation of Monolayers at the Air-Water Interface by Brewster Angle Microscopy* – **J. Phys. Chem.** **95**, 4590–4592 (1991).
- [21] M.K. Durbin, A. Malik, A.G. Richter, R. Ghaskadvi, T. Gog, et P. Dutta – *Transitions to a new chiral phase in a Langmuir monolayer* – **J. Chem. Phys.** **106**(19), 8216–8220 (1997).
- [22] P.-G. de Gennes, P. Pincus, R.M. Velasco, et F. Brochard – *Remarks on polyelectrolyte conformation* – **J. Phys.** **37**, 1461 (1976).
- [23] G.S. Manning – *Limiting Laws and Counterion Condensation in Polyelectrolyte Solutions I Colligative Properties* – **J. Chem. Phys.** **51**(3), 924–933 (1969).
- [24] F. Oosawa, *Polyelectrolytes*, M.Dekker, New York 1971.
- [25] W. Essafi – *Structure des polyélectrolytes fortement chargés* – Thèse de Doctorat Université Paris VI 1996.
- [26] R.R. Netz – *Micellar morphologies of charged diblock copolymers* – **Europhys. Lett.** **47**(3), 391–397 (1999).
- [27] P.L. Valint et J. Bock – *Synthesis and Characterisation of Hydrophobically Associating Block Copolymers* – **Macromolecules** **21**, 175–179 (1988).
- [28] S.J. Miklavic et S. Marcelja – *Interaction of Surfaces Carrying Grafted Polyelectrolytes* – **J. Phys. Chem.** **92**, 6718–6722 (1988).
- [29] S. Misra, S. Varanasi, et P.P. Varanasi – *A Polyelectrolyte Brush Theory* – **Macromolecules** **22**, 4173–4179 (1989).
- [30] P. Pincus – *Colloid Stabilization with Grafted Polyelectrolytes* – **Macromolecules** **24**, 2912–2919 (1991).
- [31] S. Alexander – *Adsorption of chain molecules with a polar head : A scaling description* – **J. Phys.** **38**, 983–987 (1977).
- [32] R.S. Ross et P. Pincus – *The Polyelectrolyte Brush : Poor Solvent* – **Macromolecules** **25**, 2177–2183 (1992).
- [33] C. Barentin, P. Muller, et J.-F. Joanny – *Polymer brushes Formed by End-Capped Poly(ethylene oxide) (PEO) at the Air-Water Interface* – **Macromolecules** **31**, 2198–2211 (1998).

-
- [34] T. Odjik – *Polyelectrolytes near the rod limit* – **J. Polym. Sci. Phys. Ed.** **15**, 477 (1977).
 - [35] P. Guenoun, A. Schlachli, D. Sentenac, J.W. Mays, et J.J. Benattar – *Free-Standing Black Films of Polymers : A Model of Charged Brushes in Interaction* – **Phys. Rev. Lett.** **74**(18), 3628–3631 (1995).
 - [36] H. Ahrens, S. Forster, et C.A. Helm – *Polyelectrolyte Brushes Grafted at the Air/Water Interface* – **Macromolecules** **30**, 8447–8452 (1997).
 - [37] H. Ahrens, S. Förster, et C.A. Helm – *Charged Polymer Brushes : Counterion Incorporation and Scaling Relations* – **Phys. Rev. Lett.** **81**(19), 4172–4175 (1998).
 - [38] O.V. Borisov, T.M. Birstein, et E.B. Zhulina – *Collapse of grafted polyelectrolyte layer* – **J. Phys. II France** **1**, 521–526 (1991).
 - [39] E.B. Zhulina, O.V. Borisov, et T.M. Birshtein – *Structure of grafted polyelectrolyte layer* – **J. Phys. II France** **2**, 63–74 (1992).
 - [40] O.V. Borisov, E.B. Zhulina, et T.M. Birshtein – *Diagram of the States of a Grafted Polyelectrolyte Layer* – **Macromolecules** **27**, 4795–4803 (1994).
 - [41] E.B. Zhulina, T.M. Birshtein, et O.V. Borisov – *Theory of Ionizable Polymer Brushes* – **Macromolecules** **28**, 1491–1499 (1995).
 - [42] F.S. Csajka et C. Seidel – *Strongly Charged Polyelectrolyte Brushes : A Molecular Dynamics Study* – **Macromolecules** **33**, 2728–2739 (2000).
 - [43] C. Prinz, P. Muller, et M. Maaloum – *Annealed Polyelectrolyte Brushes under Normal and Lateral Compressions* – **Macromolecules** **33**, 4896–4902 (2000).
 - [44] S.W. An, R.K. Thomas, F.L. Baines, N.C. Billingham, S.P. Armes, et J. Penfold – *Neutron Reflectivity of Adsorbed Water-Soluble Block Copolymers at the Air/Water Interface : The Effects of Composition and Molecular Weight* – **Macromolecules** **31**, 7877–7885 (1998).
 - [45] S.W. An, P.N. Thirtle, R.K. Thomas, F.L. Baines, N.C. Billingham, S.P. Armes, et J. Penfold – *Structure of a Diblock Copolymer Adsorbed at the Hydrophobic Solid/Aqueous Interface : Effects of Charge Density on a Weak Polyelectrolyte Brush* – **Macromolecules** **32**, 2731–2738 (1999).
 - [46] E.P.K. Currie, A.B. Sieval, G.J. Fleer, et M.A. Cohen Stuart – *Polyacrylic Acid Brushes : Surface Pressure and Salt-Induced Swelling* – **Langmuir** **16**, 8324–8333 (2000).
 - [47] R. Heger et W.A. Goedel – *Hydrophobic Polymer Melt, Tethered to the Water Surface - Monolayers of Polyisoprenes with Sulfonate Head Groups* – **Macromolecules** **29**, 8912–8921 (1996).
 - [48] C. Prinz – *Brosses de polyélectrolytes faibles aux interfaces liquide-solide et liquide-gaz* – Thèse de Doctorat Université Louis Pasteur Strasbourg I 1999.
 - [49] J. Kumaki – *Monolayer of polystyrene monomolecular particules on a water surface studied by Langmuir-type film balance and transmission electron microscopy* – **Macromolecules** **21**, 749–755 (1988).

- [50] R. Vilanove, D. Poupinet, et F. Rondelez – *A critical look at measurements of the ν exponent for polymer chains in two dimensions* – **Macromolecules** **21**, 2880–2887 (1988).
- [51] F. Muller, P. Fontaine, M. Delsanti, L. Belloni, J. Yang, Y.J. Chen, J.W. Mays, P. Lesieur, M. Tirrell, et P. Guenoun – *Couterion distribution in a spherical charged sparse brush* – **Eur. Phys. J. E** (à paraître).
- [52] E.P.K. Currie, F.A.M. Leermakers, M.A. Cohen Stuart, et G.J. Fleer – *Grafted Adsorbing Polymers : Scaling Behavior and Phase Transitions* – **Macromolecules** **32**, 487–498 (1999).
- [53] F.P. Buff, R.A. Lovett, et F.H. Stillinger – *Interfacial density profile for fluids in the critical region* – **Phys. Rev. Lett.** **15**, 621–623 (1965).
- [54] W. Helfrich – **Z. Naturforsch.** **28c**, 693 (1973).
- [55] J. Meunier – *Liquid interfaces : Role of the fluctuations and analysis of ellipsometry and reflectivity measurements* – **J. Physique** **48**, 1819–1831 (1987).
- [56] J. Daillant, L. Bosio, B. Harzallah, et J.-J. Benattar – *Structural Properties and Elasticity of Amphiphilics on Water* – **J. Phys. II France** **1**, 149 (1991).
- [57] S.T. Milner, J.-F. Joanny, et P. Pincus – *Buckling of Langmuir monolayers* – **Europhys. Lett.** **9**, 495–500 (1989).
- [58] M.M. Lipp, K.Y.C. Lee, D.C. Takamoto, J.A. Zasadzinski, et A.J. Waring – *Coexistence of Buckled and Flat Monolayers* – **Phys. Rev. Lett.** **81**(8), 1650–1653 (1998).
- [59] L. Bourdieu, J. Daillant, D. Chatenay, A. Braslau, et D. Colson – *Buckling of Polymerized Monomolecular Films* – **Phys. Rev. Lett.** **72**(10), 1502–1504 (1994).
- [60] C. Fradin, A. Braslau, D. Luzet, M. Alba, C. Gourier, J. Daillant, G. Grübel, G. Vignaud, J.-F. Legrand, J. Lal, J.-M. Petit, et F. Rieutord – *Investigating liquid surfaces down to the nanometer scale using grazing incidence X-ray scattering* – **Physica B** **248**, 310–315 (1998).
- [61] A. Saint-Jalmes et F. Gallet – *Buckling in a solid Langmuir monolayer : Light scattering measurements and elastic model* – **Eur. Phys. J. B** **2**, 489–494 (1998).
- [62] P. Fontaine, J. Daillant, P. Guenoun, M. Alba, A. Braslau, J.W. Mays, J.-M. Petit, et F. Rieutord – *Spontaneous Buckling Induced by the Adsorption of Charged Copolymers at the Air-Water Interface* – **J. Phys. II** **7**, 401–407 (1997).
- [63] C.M. Knobler, entretiens personnels.
- [64] L. Bourdieu – *Structure et élasticité des films de Langmuir* – Thèse de Doctorat Université Paris VI 1993.
- [65] A. Saint-Jalmes, F. Graner, B. Gallet, et B. Houchmanzadeh – *Buckling of a bidimensionnal solid* – **Europhys. Lett.** **28**, 565 (1994).
- [66] S. Leibler et D. Andelman – *Ordered and curved mesostructures in membranes and amphiphilic films* – **J. Physique** **48**, 2013–2018 (1987).

-
- [67] Z.G. Wang – *Spatially modulated phases in monolayers of mixed surfactants* – **J. Chem. Phys.** **99**, 4191–4200 (1993).
- [68] M. Seul et D. Andelman – *The Phenomenology of Modulated Phases* – **Science** **267**, 476–483 (1995).
- [69] C.-M. Chen, T.C. Lubensky, et F.C. MacKintosh – *Phase transitions and modulated phases in lipid bilayers* – **Phys. Rev. E** **51**, 504–513 (1995).
- [70] Nozières, Cours du Collège de France.
- [71] H.N.W. Lekkerkerker – *Contribution of the electric double layer to the curvature elasticity of charged amphiphilic monolayers* – **Physica A** **159**, 319–328 (1989).
- [72] N. Winterhalter et W. Helfrich – *Effect of Surface Charge on the Curvature Elasticity of Membranes* – **J. Phys. Chem.** **92**, 6865–6867 (1988).
- [73] D.R. Nelson et L. Peliti – *Fluctuations in membranes with cristalline and hexatic order* – **J. Physique** **48**, 1263 (1987).
- [74] F.F. Abraham – **Phys. Rev. Lett.** **67**, 1669 (1991).
- [75] L.D. Landau et E.M. Lifshitz, *Theory of Elasticity*, Editions Mir 1970.
- [76] R. Lipowsky et M. Girardet – *Shape fluctuations of polymerized or solidlike membranes* – **Phys. Rev. Lett.** **65**, 2893–2896 (1990).
- [77] C. Gourier, J. Daillant, A. Braslau, M. Alba, K. Quinn, D. Luzet, C. Blot, D. Chatenay, G. Grübel, J.-F. Legrand, et G. Vignaud – *Bending energy of amphiphilic films at the nanometric scale* – **Phys. Rev. Lett.** **78**, 3157–3160 (1997).
- [78] Timoshenko et Gere, *Theory of elastic stability*, Mc Graw-Hill 1961.
- [79] H.G. Allen, *Analysis and design of structural sandwich panels*, Pergamon 1969.
- [80] J. Groenewold – *Wrinkling of plates coupled with soft elastic media* – **Physica A** **298**, 32–45 (2001).
- [81] N. Sridhar, D.J. Srolovitz, et Z. Suo – *Kinetics of buckling of a compressed film on a viscous substrate* – **Appl. Phys. Lett.** **78**, 2482–2484 (2001).
- [82] W.W. Mullins – *Flattening of a nearly plane solid surface due to capillarity* – **J. Appl. Phys.** **30**, 77 (1959).
- [83] Y. Pomeau – *Non linear pattern selection in a problem of elasticity* – **J. Physique Lett.** **42**, L1–L4 (1981).
- [84] M. Lösche et H. Möhwald – *Fluorescence microscope to observe dynamical processes in monomolecular layers at the air/water interface* – **Rev. Sci. Instrum.** **55**, 1968 (1984).
- [85] C.M. Knobler – *Seeing phenomena in Flatland : Studies of monolayers by fluorescence microscopy* – **Science** **249**, 870–874 (1990).
- [86] B. Fischer, M.W. Tsao, J. Ruiz-Garcia, T.M. Fischer, D.K. Schwartz, et C.M. Knobler – *Observation of a change from splay to bend orientation at a phase transition in a Langmuir monolayer* – **J. Phys. Chem.** **98**, 7430–7435 (1994).

- [87] V.T. Moy, D.J. Keller, H.E. Baub, et H.M. McConnell – *Long-Range Molecular Orientational Order in Monolayer Solid Domains of Phospholipids* – **J. Phys. Chem.** **90**, 3198–3202 (1986).
- [88] A. Miller et H. Möhwald – *Diffusion limited growth of crystalline domains in phospholipid monolayers* – **J. Chem. Phys.** **86**(7), 4258–4265 (1987).
- [89] E. Bouasse, *Capillarité, Phénomènes superficiels*, Delagrave, Paris 1924.
- [90] G.A. Overbeck et D. Möbius – *A new phase in the generalized phase diagram of monolayer films of long-chain fatty acids* – **J. Phys. Chem.** **97**, 7999–8004 (1993).
- [91] M. Françon, *Le contraste de phase en optique et en microscopie*, Editions de la revue d'optique théorique et instrumentale 1950.
- [92] Van Dyck, *Diffraction and imaging techniques in material science* volume I. Electron microscopy, 2 edition 1978.
- [93] K. de Meijere, G. Brezesinski, et H. Möhwald – *Polyelectrolyte coupling to a charged lipid monolayer* – **Macromolecules** **30**, 2337–2342 (1997).
- [94] K. de Meijere, G. Brezesinski, K. Kjaer, et H. Möhwald – *Structure studies in coupled lipid-polyelectrolyte monolayers with diluted charge densities* – **Langmuir** **14**, 4204–4209 (1998).
- [95] J. Daillant et A. Gibaud, *X-ray and Neutron reflectivity : Principles and applications*, Springer Verlag 1999.
- [96] J. Daillant et O. Bèlorgey – *Surface scattering of X-rays in thin films* – **J. Chem. Phys.** **97**, 5837–5843 (1992).
- [97] C. Fradin et J. Daillant – *Scattering of X-rays at liquid interfaces : Experiments and modeling* – (à paraître).
- [98] C. Gourier – *Fluctuations et structure de films d'amphiphiles* – Thèse de Doctorat Université Paris VI 1996.
- [99] S.K. Sinha, E.B. Sirota, S. Garoff, et H.B. Stanley – *X-ray and neutron scattering from rough surfaces* – **Phys. Rev. B** **38**, 2297–2311 (1988).
- [100] www.esrf.fr.
- [101] J. Meunier et L.T. Lee – *Bending Elasticity Measurements of a Surfactant Monolayer by Ellipsometry and X-Ray Reflectivity* – **Langmuir** **7**, 1860 (1991).
- [102] F. Muller, M. Delsanti, L. Auvray, J. Yang, Y.J. Chen, J.W. Mays, B. Demé, M. Tirrell, et P. Guenoun – *Ordering of urchin-like charged copolymer micelles : Electrostatic, packing and polyelectrolyte correlations* – **Eur. Phys. J. E** **3**, 45–53 (2000).
- [103] P. Guenoun, H.T. Davis, H.A. Doumaux, A. Maldonado, J.W. Mays, Y. Talmon, N. Taulier, M. Tirrell, W. Urbach, et Y. Zheng – *Polyelectrolyte Micelles : Self-Diffusion and Electron Microscopy Studies* – **Langmuir** **16**, 4436–4440 (2000).
- [104] M. Drifford et J.P. Dalbiez – *Light scattering by dilute solution of salt-free polyelectrolytes* – **J. Phys. Chem.** **88**, 5368–5375 (1984).

-
- [105] R. Krause, E.E. Maier, M. Deggelmann, M. Hagenbüchle, S.F. Schultz, et R. Weber – *Static light scattering by solutions of salt-free polyelectrolytes* – **Physica A** **160**, 135–147 (1989).
 - [106] E. Ruska – **Z. Phys.** **83**, 684 (1933).
 - [107] G. Binnig, H. Rohrer, C.H. Gerber, et E. Weibel – *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy* – **Phys. Rev. Lett.** **49**, 57–61 (1982).
 - [108] G. Binnig, C.F. Quate, et C.H. Gerber – *Atomic Force Microscope* – **Phys. Rev. Lett.** **56**, 930–933 (1986).
 - [109] www.park.com.
 - [110] F. Ohnesorge et G. Binnig – *True atomic resolution by atomic force microscopy through repulsive and attractive forces* – **Science** **260**, 1451–1456 (1993).
 - [111] Q. Zhong, D. Inniss, K. Kjoller, et V.B. Elings – **Surf. Sci.** **290**, L688 (1993).
 - [112] C. Bustamante et D. Keller – *Scanning Force Microscopy in Biology* – **Physics Today** pages 32–38 (1995).
 - [113] F.J. Giessibl – *Atomic resolution of the Silicon(111)-(7×7) Surface by Atomic Force Microscopy* – **Science** **267**, 68–71 (1995).
 - [114] N. Sasaki et M. Tsukada – *The relation between Resonance Curves and Tip-Surface Interaction Potential in Noncontact Atomic-Force Microscopy* – **J. Appl. Phys.** **37**, L533–L535 (1998).
 - [115] L. Nony, R. Boisgard, et J.-P. Aimé – *Nonlinear dynamical properties of an oscillating tip-cantilever system in the tapping mode* – **J. Chem. Phys.** **111**(4), 1615–1627 (1999).
 - [116] S.H. Ke, T. Uda, et K. Terakura – *Frequency shift and energy dissipation in non-contact atomic-force microscopy* – **Appl. Surf. Sci.** **157**, 361–366 (2000).
 - [117] J. Tamayo et R. Garcia – *Deformation, contact time, and phase contrast in tapping mode scanning force microscopy* – **Langmuir** **12**, 4430–4435 (1996).
 - [118] S.S. Sheiko, A.M. Muzafarov, R.G. Winkler, E.V. Getmanova, G. Eckert, et P. Reineker – *Contact angle microscopy on a carbosilane dendrimer with hydroxyl end group : Method for mesoscopic characterization of the surface structure* – **Langmuir** **13**, 4172–4181 (1997).
 - [119] J. Hu, X.D. Xiao, et M. Salmeron – *Scanning polarization force microscopy : A technique for imaging liquids and weakly adsorbed layers* – **Appl. Phys. Lett.** **67**, 476–478 (1995).
 - [120] F. Rieutord et M. Salmeron – *Wetting properties at the submicrometer scale : A scanning polarization force microscopy study* – **J. Phys. Chem. B** **102**, 3941–3944 (1998).
 - [121] S. Herminghaus, A. Fery, et D. Reims – *Imaging of droplets of aqueous solutions by tapping-mode scanning force microscopy* – **Ultramicroscopy** **69**, 211–217 (1997).
 - [122] T. Pompe, A. Fery, et S. Herminghaus – *Imaging liquid structures on inhomogeneous surfaces by scanning force microscopy* – **Langmuir** **14**(10), 2585–2588 (1998).

-
- [123] S. Bardon – *Organisation des cristaux liquides au voisinage d'une surface solide* – Thèse de Doctorat Université Paris VI 1999.
- [124] A. Krame, T. Hartmann, R. Eschrich, et R. Guckenberger – *Scanning near-field fluorescence microscopy of thin organic films at the air/water interface* – **Ultramicroscopy** **71**, 123–132 (1998).
- [125] www.ntmdt.ru.
- [126] P. Nassoy – *Effets de Ségrégation dans les films de Langmuir* – Thèse de Doctorat Université Paris VI 1996.
- [127] P. Fontaine, P. Guenoun, et J. Daillant – *A critical look at surface force measurements using a commercial atomic force microscope in the noncontact mode* – **Rev. Sci. Instrum.** **68**(11), 4145–4151 (1997).
- [128] G. Leveque, P. Girard, S. Belaidi, et G. Cohen Solal – *Effects of air damping in noncontact resonant microscopy* – **Rev. Sci. Instrum.** **68**(11), 4137–4144 (1997).
- [129] H.E. Ries et W.A. Kimball **J. Phys. Chem.** **59**, 94 (1955).